

5a

BASF Aktiengesellschaft NAE19950799 G/MK/os

February 22, 1996

Purification of acrylic acid and methacrylic acid

The present invention relates to a process for purifying acrylic acid and methacrylic acid. In addition, the invention relates to a process for preparing acrylic acid or methacrylic acid using the purification process.

It is known that material mixtures can be separated using processes in which phases are present or are formed. Examples which may be mentioned are extraction or absorption in which liquid/liquid or gas/liquid phases are present. Thus, DE-A-2 164 767 describes a process for purifying acrylic acid in which an aqueous acrylic acid solution is extracted with an extractant, the extractant is separated from the extract in a distillation zone and subsequently, in a rectification zone, a mixture of acrylic acid and acetic acid is distilled off from the remaining part of the extract. DE-C 34 29 391 discloses a process for preparing acrylic acid in which the gas obtained in the catalytic oxidation of propene and/or acrolein is condensed in an acrylic acid receiver and the substances not condensed are collected by absorption in water. The resulting aqueous solution of acrylic acid is then distilled in a distillation column in the presence of an azeotrope former, with the acrylic acid being obtained in the bottom product from the distillation. A similar process is also described in EP-A-0 551 111.

In the article "Separation of binary mixtures by combining rectification and fractionating crystallization" Russian Chemical Industry, Vol. 25, 1993, No. 2, pages 6-13, G.A. Nosov et al. describe the separation of mixtures by combined rectification and fractional crystallization, with the mixture to be separated being fed to a rectification stage and the vapor leaving the rectification column being fed to a crystallization stage. There, the vapor is cooled, forming a crystal phase and mother

3✓

liquor. After separating the crystalline fraction from the mother liquor, the latter is returned to the rectification column. The company brochure "Fraktionierte Kristallisation" from SULZER CHEM TECH, 1991 likewise describes the combined use of rectification and crystallization with recirculation for separating isomer mixtures. In the article "The attractions of melt static crystallization", Chemical Engineering, September 1995, pages 108-110, M. Hassene and G. Drouglazet describe static melt crystallization as a purification process which can be combined with distillation. In processes for preparing naphthalene, toluene derivatives or nitrobenzene, this combined process is used for final purification. The further article "Acrylic acid and acrylates", 91-2, February 1993, CHEM SYSTEMS, pages 22-26, describes how crude acrylic acid prepared by two-stage oxidation is separated off by solvent extraction after cooling and absorption in water. The further purified crude acrylic acid obtained is subsequently subjected to a purification process which can be a crystallization. This article gives no further details on this subject.

Japanese Patent 45-32417 discloses a process in which an aqueous acrylic acid solution or methacrylic acid solution which additionally contains acetic acid and propionic acid is extracted with heptane or toluene and water is subsequently removed from the extract by distillation. In the next stage, the remaining extract is cooled to from -20 to -80°C to induce crystallization of acrylic acid or methacrylic acid. The crystals are separated off and the mother liquor is returned to the extraction process. According to this patent, the addition of an organic solvent or extractant is necessary since otherwise the solution solidifies on cooling without crystals being precipitated. JA-7032417 describes the purification of methacrylic acid by extracting the latter with butadiene, heptene or toluene, dehydrating the extract by distilla-

tion and subsequently crystallizing out the methacrylic acid by cooling to from -20 to -80°C. The crystals are separated off by filtration and the filtrate is recirculated. JA-7110535 describes a similar purification process for acrylic acid. In all the processes described in the three last-named documents, the crystallization is carried out in the presence of an organic solvent.

It is an object of the present invention to provide a process for purifying acrylic acid and methacrylic acid in which a higher yield can be achieved together with high purity of the acids.

We have found that this object is achieved by combined use of a sharply defined and a less sharply defined separation process, where the phase remaining from the sharply defined separation process, which is not enriched with acid, is at least partially recirculated to the less sharply defined separation process.

The present invention accordingly provides a process for purifying acrylic acid or methacrylic acid by means of separation processes in which phases are formed, which comprises

(a) subjecting a mixture comprising the acrylic acid or methacrylic acid to a sharply defined separation process essentially in the absence of an organic solvent, with the composition of the phase in which the acrylic acid or methacrylic acid accumulates remaining essentially constant when the composition of the other phases participating in the mass transfer changes, then taking off this phase and

(b) subjecting at least a part of the remaining phase from stage (a) to a less sharply defined separation process and

(c) feeding one of the phases formed in stage (b) to the sharply defined separation process in stage (a).

In one embodiment, the present invention provides a process for preparing acrylic acid or methacrylic acid which comprises the following stages:

(I) catalytic gas-phase oxidation of propene or isobutene and/or acrolein or methacrolein to acrylic acid or methacrylic acid, with formation of a gaseous reaction product containing the acid,

(II) absorption of the reaction product using a high-boiling solvent,

(III) separation of the loaded solvent from stage (II) into the solvent and a crude acid by means of distillation,

(IV) purification of the acrylic acid or methacrylic acid from the crude acid from stage (III) according to the purification process of the present invention, with the less sharply defined separation process being the absorption of stage (II) and/or the distillation of stage (III) and the sharply defined separation process being a crystallization.

Preferred embodiments of the invention are defined in the subclaims. Further and preferred features are indicated in Figures 1 to 6 and the description.

In the figures:

Fig. 1 shows an example of a preferred embodiment of the process of the present invention for purifying acrylic acid or methacrylic acid;

Fig. 2 shows a process flow diagram for preparing acrylic acid using a static and a dynamic crystallization;

Fig. 3 shows a process flow diagram for preparing acrylic acid using a dynamic crystallization;

Fig. 4 shows an experimental arrangement for preparing crude acrylic acid;

Fig. 5 shows an experimental arrangement as used in Example 1;

Fig. 6 shows an experimental arrangement as used in Example 2.

Th s paration processes used according to the present invention are separation processes in which phases are formed. According to the present invention, the sharply defined separation process is a process in which the phase in which the acrylic acid or methacrylic acid accumulates and/or in which these materials are predominantly present has a composition which remains essentially constant when the composition of the remaining phases participating in the mass transfer and/or coexisting phases changes. In particular, this is a separation process in which the composition of one of the phases formed is essentially independent of the composition of the material fed in. The sharply defined separation process is carried out essentially in the absence of an organic solvent, preferably in the complete absence of an organic solvent. The mixture to be purified in stage (a) preferably contains not more than 1% by weight, in particular not more than 0.1% by weight, of organic solvent, in each case based on 100% by weight of mixture to be purified. The sharply defined separation process selected is here subject to no restriction. Advantageously, it is a crystallization, a freezing out, an evaporation, a sublimation or a combination of these processes including the multiple use of these processes. Most preferred is crystallization, with this being carried out dynamically and/or statically.

Particularly preferred is dynamic crystallization or a combination of dynamic and static crystallization. In the latter embodiment, as described in EP-A-0 616 998, the residue of the dynamic crystallization is preferably fed to the static crystallization and the crystallized material from the static crystallization is fed to the dynamic crystallization. The way in which the dynamic and/or static crystallization is carried out is not critical here. In the static crystallization (eg. US 3 597 164 and FR 2 668 946), th liquid phase is moved only by free convection, while in the dynamic crystallization th liquid

phase is moved by forced convection. The latter can be achieved by forced flow in apparatuses which are completely filled by the material flowing through them (cf. DE-A-2 606 364) or by feeding a trickling or falling film onto a cooled wall (DT 1 769 123 and EP-A-0 218 545). The dynamic and static crystallizations can each be carried out in one or more stages. Multistage processes are here advantageously carried out according to the countercurrent principle, in which, in each stage, the crystallized material is separated from the residue after crystallization and this crystallized material is fed to the respective stage having the next higher degree of purity, while the crystallization residue is fed to the respective stage having the next lower degree of purity. Usually, all stages which produce a crystallized material which is purer than the crude acid solution fed in are referred to as purification stages and all other stages are known as stripping stages. Static crystallization is advantageously used in the stripping stages when the yield of the acid is to be increased further.

According to the present invention, the less sharply defined separation process is a separation process which does not come under the above definition of the sharply defined separation process. In particular, it is a separation process in which the composition of the phases formed is dependent on the composition of the material fed in. The less sharply defined separation processes which come into question here are subject to no particular restriction. Advantageously, this process is a distillation, rectification, absorption, adsorption, extraction, supercritical extraction, a membrane separation process such as a pervaporation/vapor permeation, or a combination of these processes. Use is advantageously made of a distillation, rectification, absorption or extraction or a combination of these processes, including the multiple use of these processes. If a sharply defined and a less sharply

defined separation processes are viewed in terms of the work of separation and one separation stage, then for a constant work of separation a sharply defined separation process achieves a higher purity, while a less sharply defined separation process achieves a higher yield.

A particularly advantageous combination of sharply defined and less sharply defined separation processes is the combination of absorption, extraction and/or distillation with crystallization.

According to the present invention, the mixture to be purified or the starting material can be any material mixture containing acrylic acid or methacrylic acid. Particularly well suited is a mixture as obtained in the preparation of acrylic acid or methacrylic acid by oxidation of propene or isobutene, subsequent absorption with a high-boiling solvent and distillation or, after the oxidation, subsequent condensation or absorption with water and extraction. Such mixtures comprise the acid plus, as impurities, essentially at least one of the compounds selected from the group consisting of aldehydes, propionic acid and acetic acid. Such a mixture preferably contains acrylic acid or methacrylic acid in an amount of 90-99% by weight and impurities preferably in the following amounts, where all amounts are based on 100% by weight of the mixture: aldehydes from 0.05 to 2% by weight, propionic acid from 0.01 to 2% by weight and acetic acid from 0.05 to 2% by weight. Mixtures which are subjected to the sharply defined separation process in stage (a) contain essentially no organic solvent, preferably less than 1% by weight, in particular less than 0.1% by weight, particularly preferably less than 0.01% by weight, of organic solvent, in each case based on 100% by weight of mixture.

According to the process of the present invention, at least part of the phase depleted in acrylic acid or methacrylic acid remaining in stage (a) is fed to the less sharply defined separation process in stage (b). The most

suitable feed ratio for the respective application can easily be determined by a person skilled in the art by means of customary experiments. Preference is given to feeding in from 1 to 100% by weight, in particular from 5 to 50% by weight, most preferably from 10 to 20% by weight, of the remaining phase.

In an advantageous embodiment of the invention, the phase enriched in acrylic acid or methacrylic acid is separated off in stage (c) and subjected to the sharply defined separation process in stage (a). It is possible for a starting material to be purified, which comprises acrylic acid or methacrylic acid, to be fed as a mixture to stage (a) and/or stage (b).

The present invention makes it possible, by appropriate selection of the amounts of the phase fed from stage (a) to stage (b), to correspondingly increase the yield of the acid while the purity of this material remains essentially constant.

Fig. 1 shows an example of a preferred embodiment of the process of the present invention, in which starting material to be purified is fed in upstream of the less sharply defined separation process. The thickness of the arrows indicates the amounts of desired product (acrylic acid or methacrylic acid) and the undesired cocomponents (CCs).

In a preferred embodiment, the invention provides a process for preparing acrylic acid or methacrylic acid which comprises the stages (I) to (IV) as defined above. The individual stages are described below for acrylic acid. They apply in a similar manner to methacrylic acid, unless otherwise indicated.

Stage (I):

Stage (I) comprises the catalytic gas-phase reaction of propene and/or acrolein with molecular oxygen to give acrylic acid. In the case of methacrylic acid, a gas-phase reaction of isobutene and/or methacrolein with

molecular oxygen occurs in a similar way. The gas-phase reaction can be carried out by known methods, in particular as described in the abovementioned documents. The reaction is advantageously carried out at from 200 to 400°C. As heterogeneous catalysts, preference is given to using oxidic multicomponent catalysts based on the oxides of molybdenum, chromium, vanadium and/or tellurium.

The reaction of propene to give acrylic acid is strongly exothermic. The reaction gas, which advantageously contains a diluent gas, eg. circulation gas (see below), atmospheric nitrogen and/or water vapor in addition to the starting materials and products, can therefore take up only a small part of the heat of reaction. Therefore, the reactors used are usually shell-and-tube heat exchangers which are charged with the oxidation catalyst and remove the major part of the heat liberated during the reaction by convection and radiation to the cooled tube walls.

However, stage (I) does not give pure acrylic acid, but a gaseous mixture which can comprise acrylic acid and, as cocomponents, essentially unreacted acrolein and/or propene, water vapor, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, oxygen, acetic acid, propionic acid, formaldehyde, further aldehydes and maleic anhydride. In particular, the reaction product mixture typically comprises, in each case given in % by weight based on the total reaction mixture, from 0.05 to 1% of propene and from 0.05 to 1% of acrolein, from 0.01 to 2% of propane, from 1 to 20% of water vapor, from 0.05 to 15% of carbon oxides, from 10 to 90% of nitrogen, from 0.05 to 5% of oxygen, from 0.05 to 2% of acetic acid, from 0.01 to 2% of propionic acid, from 0.05 to 1% of formaldehyde, from 0.05 to 2% of aldehydes and from 0.01 to 0.5% of maleic anhydride.

Stage (II):

In stag (II), the acrylic acid and part of the cocomponents are separated from the reaction gas by absorption with a high-boiling solvent. Suitable solvents for this purpose are all high-boiling solvents, in particular solvents having a boiling point above 160°C. Particularly suitable is a mixture of diphenyl ether and biphenyl, for example the commercially available mixture of 75% by weight of diphenyl ether and 25% by weight of biphenyl.

For the purposes of the present invention, the terms high boiler, intermediate boiler and low boiler and the corresponding adjectival terms designate compounds which have a boiling point higher than that of acrylic acid (high boilers) or compounds which have about the same boiling point as acrylic acid (intermediate boilers) or compounds which have a boiling point lower than that of acrylic acid (low boilers).

Advantageously, the hot reaction gas obtained from stage (I) is cooled by partial evaporation of the solvent in a suitable apparatus, eg. a direct condenser or quenching apparatus, prior to absorption. Suitable apparatuses for this purpose are, in particular, venturi scrubbers, bubble columns or spray condensers. In this cooling step, the high-boiling cocomponents of the reaction gas from stage (I) condense into the unvaporized solvent. In addition, the partial evaporation of the solvent is a purification step for the solvent. In a preferred embodiment of the invention, a substream of the unvaporized solvent, preferably from 1 to 10% of the mass flow fed to the absorption column, is taken off and subjected to solvent purification. In this solvent purification, the solvent is distilled over and the high-boiling cocomponents remain as a residue and can, if necessary after further concentration, be disposed of, eg. incinerated. This solvent distillation serves to avoid too high a concentration of high boilers in the solvent stream.

Absorption is carried out in a countercurrent absorption column which is preferably equipped with valve or dual-flow trays and has (unvaporized) solvent introduced at the top. The gaseous reaction product and any vaporized solvent are introduced into the column from below and are subsequently cooled to absorption temperature. Cooling is advantageously carried out by means of cooling circuits, i.e. heated solvent is taken from the column, cooled in heat exchangers and fed to the column again at a point above the offtake point. In these solvent cooling circuits, not only the acrylic acid but also high- and intermediate-boiling cocomponents and vaporized solvent condense. As soon as the reaction gas stream has been cooled to the absorption temperature, the actual absorption takes place. Here, the residual acrylic acid remaining in the reaction gas is absorbed together with part of the low-boiling cocomponents.

The remaining reaction gas from stage (I) which is not absorbed is cooled further in order to separate off the condensable part of the low-boiling cocomponents, in particular water, formaldehyde and acetic acid, by condensation. This condensate is hereinafter referred to as acid water. The remaining gas stream, hereinafter referred to as circulation gas, consists predominantly of nitrogen, carbon oxides and unreacted starting materials. Part of this is preferably recirculated to the reaction stages as diluent gas.

A solvent stream loaded with acrylic acid, high- and intermediate-boiling cocomponents as well as a small amount of low-boiling cocomponents is taken from the bottom of the column used in stage (II) and, in a preferred embodiment of the invention, subjected to desorption. This is advantageously carried out in a column, which can preferably be fitted with valve or dual-flow trays or is with loose packing or arranged packing elements, in the presence of a stripping gas. The stripping gas used can be

any in rt gas or gas mixture, preferably a gas mixture of air and nitrogen since this is obtained in stage (I) when evaporating part of the solvent. In the desorption, the major part of the low boilers is stripped from the loaded solvent using part of the circulation gas which is taken off before stage (I). Since relatively large amounts of acrylic acid are also stripped out, this stream, hereinafter referred to as circulated stripping gas, is, for economic reasons, not discarded but advantageously recirculated, eg. to the stage in which the partial evaporation of the solvent is carried out or to the absorption column. Since the stripping gas is part of the circulation gas, it itself still contains appreciable amounts of low boilers. The performance of the column used for desorption can be improved if the low boilers are removed from the stripping gas prior to introduction into the column. Advantageously, this is carried out by purifying the stripping gas in a countercurrent scrubbing column using solvent worked up in the stage (III) described below.

A solvent stream loaded with acrylic acid and almost free of low boilers can then be taken from the bottom of the column used for desorption.

Stage (III):

In process stage (III), the acrylic acid together with the intermediate-boiling components and the remaining residue of low-boiling cocomponents is separated from the solvent. This separation is carried out by means of distillation, with any distillation column being able to be used in principle. Advantageously, a column fitted with sieve trays, eg. dual-flow trays or crossflow sieve trays of metal, is used for this purpose. In the enrichment section of the column, the acrylic acid is distilled free of the solvent and the intermediate-boiling cocomponents such as maleic anhydride. To reduce the proportion of low boilers in the acrylic acid, the enrichment section of the column is advantageously lengthened and the acrylic acid

is taken off from the column as a side stream. This acrylic acid is referred to as crude acrylic acid.

At the top of the column, after a partial condensation, a stream rich in low boilers is taken off. However, since this stream still contains acrylic acid, it is advantageously not discarded but returned to the absorption stage (II).

At the bottom of the column, the solvent which is free of low boilers and virtually free of acrylic acid is taken off and preferably mostly fed to the countercurrent scrubbing column in which the stripping gas from stage (II) is purified, in order to scrub the low boilers from the stripping gas. Subsequently, the virtually acrylic acid-free solvent is fed to the absorption column.

In a preferred embodiment of the invention, the acid water, which can still contain dissolved acrylic acid, is extracted with a small substream of the virtually acrylic acid-free solvent. In this acid water extraction, part of the acrylic acid is extracted into the solvent and thus recovered from the acid water. In the other direction, the acid water extracts the polar intermediate-boiling components from the solvent stream and thus avoids an accumulation of these components in the solvent circuit. The resulting stream comprising low and intermediate boilers can be further concentrated, which can be necessary, in particular, if environment protection regulations apply.

The crude acrylic acid obtained in stage (III) comprises, in each case based on the crude acrylic acid, preferably from 98 to 99.8% by weight, in particular from 98.5 to 99.5% by weight, of acrylic acid and from 0.2 to 2% by weight, in particular from 0.5 to 1.5% by weight, of impurities such as acetic acid, aldehydes and maleic anhydride. This acrylic acid may, if the purity requirements are not very high, be used for esterification.

Stage (IV):

The acrylic acid is separated from the crude acrylic acid obtained from stage (III) by means of dynamic crystallization or a combination of dynamic and static crystallization, with the resulting mother liquor (residue phase) not being discarded but being recirculated at least partially to the absorption stage (II) or distillation stage (III). Most preferred is recirculation to the absorption, since this makes possible a better separation of the cocomponents by low boiler scrubbing and low boiler stripping.

In stage (IV), the crude acrylic acid to be purified is introduced in liquid form into the crystallization apparatus and subsequently a solid phase which has a different composition from the liquid phase introduced is frozen out on the cooled surfaces. After a certain proportion of the acrylic acid fed in has been frozen out (advantageously 50-80%, in particular 60-70%), the remaining liquid residue phase is separated off. This is advantageously carried out by simply allowing the residue phase to flow away or pumping it away. The crystallization step can also be followed by further purification steps such as washing of the crystal layer (cf. DE 3 708 709) or sweating, ie. partial melting of contaminated crystal regions. The crystallization step is advantageously followed by a sweating step if the overall purifying action of a stage is to be improved.

If desired, the pure acrylic acid obtained in stage (IV) can be esterified by known methods.

Figures 2 and 3 show a process flow diagram for preparing acrylic acid.

According to Fig. 2, the circulation gas which consists essentially of nitrogen, carbon oxides and unreacted starting materials is compressed and then fed together with propene and air to a reactor in which the heterogeneously catalyzed oxidation of propene to acrolein takes place. The resulting intermediate reaction gas is

admixed with further air in order to carry out the heterogeneous catalyzed oxidation of acrolein in the second reactor.

The resulting hot, gaseous reaction product which contains acrylic acid is cooled by partial evaporation of the solvent in a direct condenser C9 prior to absorption. In this condenser, the high-boiling cocomponents of the reaction product condense into the unvaporized solvent. A substream from the direct condenser C9 is subjected to solvent distillation, with the solvent being distilled over and the high-boiling cocomponents being left behind. The latter can be further concentrated and disposed of, eg. incinerated.

The column C10, which is preferably a packed column, has (unvaporized) solvent introduced from above while the vaporized solvent and the gaseous reaction product are introduced into the column C10 from below and are subsequently cooled to the absorption temperature. Cooling is carried out by means of cooling circuits (not shown). In these cooling circuits, the vaporized solvent, the acrylic acid as well as all high- and intermediate-boiling cocomponents condense. After the entire reaction gas stream has been cooled to the absorption temperature, the actual absorption takes place. Here, the residual acrylic acid remaining in the reaction gas as well as part of the low-boiling cocomponents are absorbed. Subsequently, the remaining unabsorbed reaction gas is cooled further in order to separate the condensable part of the low-boiling cocomponents from the gas stream, shown in Fig. 1 as acid water quench. This condensate is referred to as acid water. Part of the remaining gas stream, the circulation gas, can then be recirculated as diluent gas to the reaction stages, as shown in Fig. 1.

At the bottom of the column C10, the solvent loaded with acrylic acid and cocomponents is taken off and fed to the desorption column C20. In the latter, the major

part of the low boilers are stripped from the loaded solvent by means of part of the circulation gas which is taken from before the oxidation stages. Since this also strips out relatively large amounts of acrylic acid, this stream is, for example, recirculated to the direct condenser C9.

To improve the desorption performance of the column C20, the low boilers present in the stripping gas are removed prior to its introduction into the column C20. This is advantageously carried out by purifying the stripping gas in a countercurrent scrubbing column C19 using worked-up solvent from the column C30 described in more detail below.

In the next process step, a solvent stream which is loaded with acrylic acid and is almost free of low boilers is taken off from the bottom of the desorption column C20 and fed to the distillation column C30, which is preferably a sieve tray column. The high-boiling solvent and the intermediate-boiling cocomponents, eg. maleic anhydride, condense into the bottom of the column C30. Since the acrylic acid taken off at the top of the column C30 still contains appreciable amounts of low-boiling components, this proportion of low boilers is advantageously reduced by further lengthening the enrichment section of the column C30 and taking the acrylic acid from the column as a side stream. This acrylic acid is referred to as crude acrylic acid.

The stream rich in low boilers taken off at the top of the distillation column C30 is, since it still contains acrylic acid, advantageously recirculated to the absorption column C10.

The major part of the low boiler-free and virtually acrylic acid-free solvent taken off from the bottom of the distillation column C30 is fed to the countercurrent scrubbing column C19 in order to, as already mentioned above, scrub the low boilers from the stripping gas

stream which goes to the desorption column C20. Subsequently, the virtually acrylic acid-free solvent is fed to the absorption column C10. A small substream of the virtually acrylic acid-free solvent from the bottom of the distillation column C30 is used to extract the acid water which still contains dissolved acrylic acid. In this acid water extraction, part of the acrylic acid is recovered from the acid water, while in the other direction the acid water extracts all polar components from the solvent substream. The acid water formed here can be pre-evaporated and subsequently incinerated.

The crude acrylic acid obtained from the side off-take of the distillation column C30 is subsequently subjected to a dynamic and static crystallization. All of the mother liquor from the static crystallization is then returned to the absorption stage.

If desired, the pure acrylic acid obtained is then esterified with alcohols to give the desired acrylates.

Fig. 3 differs from Fig. 2 in that only a dynamic crystallization is provided in place of the dynamic and static crystallizations.

The process of the present invention thus offers the advantage that the total yield of the desired material and thus the total economics of the process is increased by recirculation. Furthermore, it offers the possibility of improving the economics even further by omitting a static crystallization.

The invention is illustrated by the following examples which represent preferred embodiments of the invention.

In a miniplant, 426 g/h of crude acrylic acid were produced. The way in which the equipment items were connected, the amounts required and the operating parameters used are shown in Fig. 4. This figure shows the same columns and equipment items as in Figures 2 and 3, with the same numbers being used for corresponding items. The ox-

idation of propene with air via acrolein was carried out in two reaction tubes connected in series and having a diameter of 26 mm and a catalyst bed length of 2.5 m. The first tube was charged with a coated catalyst as described in EP 575 897 and the second reaction tube contained a coated catalyst as described in EP 609 750. The columns C10, C20 and C30 were mirrored and thermostated laboratory columns having a diameter of 50 mm. The direct condenser C9 was a venturi scrubber. The columns C10 and C20 were packed with 5 mm metal helices. The distillation column C30 was provided with sieve trays (dual-flow trays) made of metal. The holes in the sieve trays were configured such that effervescent layers could be formed.

DYNAMIC CRYSTALLIZATION

The dynamic crystallization was carried out in a crystallizer as is described in DE-A-26 06 364 (BASF), with the tube used being completely filled by the material flowing through it. The data for the crystallizer were as follows:

- two passes with one tube (internal diameter 26 mm) per pass
- tube length 5 m
- variable speed centrifugal pump as primary circuit pump
- primary-side volume of unit about 11 l
- degree of freezing out about 45% (degree of freezing out = mass of crystallized material/mass of raw melt)
- 4 stage containers each having a volume of 100 l
- temperature control of the unit by means of a refrigeration unit and 4 bar steam via heat exchangers.

The unit was controlled by means of a process control system, with the program sequence for one stage being as follows:

1. filling of the primary circuit
2. emptying of the primary circuit and freezing-on of a nucleating layer

3. increase of temperature to about 2°C below the melting point
4. filling of the primary circuit for crystallization
5. crystallization (temperature program)
6. pumping out of residual melt after completion of the crystallization
7. increasing the temperature to melt the crystal layer
8. pumping out molten crystallized material
9. commencement of a new stage.

The temperatures, pressures and volume flows are dependent on the respective stage being carried out.

STATIC LAYER CRYSTALLIZATION

The unit used for this purpose comprised a tube crystallizer of glass having an internal diameter of 80 mm and a length of 1 m. The temperature of the crystallizer was controlled via a glass jacket. The fill volume of the crystallizer was from 2.0 to 5.0 l (variable). The unit was heated/cooled via a thermostat, with the temperature being controlled by means of a programmed controller. The degree of freezing out (after sweating) was about 50%. The program sequence for a stage was as follows:

1. filling of the crystallizer
2. adjusting the temperature of the apparatus with contents (to about 1 K above the melting point)
3. crystallization (temperature program)
4. draining the residual melt after completion of crystallization
5. sweating (temperature program)
6. melting of crystallized material
7. commencement of a new stage

The temperatures are dependent on the respective stage being carried out.

The numerical values given in Examples 1 to 3 were obtained from the actual measurement results from a plurality of experiments.

EXAMPLE 1 (COMPARISON)

The process flow diagram of this example is shown in Fig. 5, with the reference numbers corresponding to those of Figures 2 to 4.

426 g/h of crude acrylic acid having a purity of 99.7% by weight were taken off from the side offtake of the distillation column C30.

Two further streams were taken off from the crude acid work-up: 109 g/h of acid water containing 3.2% by weight of acrylic acid and 1 g/h of distillation residue containing 2.5% by weight of acrylic acid. These two streams serve to remove the cocomponents from the system and are therefore discarded. Since these two streams contain acrylic acid, the yield of the crude acid work-up is not 100%, but only 99.2%.

The crude acrylic acid from the column C30 was subsequently purified in one of the above-described crystallization stages. This gave a pure acrylic acid having a purity of 99.95% by weight. The crystallization residue of these purification stages was worked up in 3 dynamic and 2 static crystallization stages. The crystallization residue was concentrated to 4 g/h in these 5 stripping stages and taken from the unit as mother liquor having an acrylic acid content of 76.9% by weight and discarded.

Owing to the loss of acrylic acid via the discarded mother liquor, the yield of the crystallization is only 99.2%.

The total yield is thus 98.4%.

EXAMPLE 2

This example was carried out using a method similar to Example 1, except that the crystallization residue was worked up only in 3 dynamic crystallization stages and the mother liquor from the crystallization was not discarded but was all recirculated to the column C10 (absorption). The course of the process is shown in Fig. 6, with the reference numbers corresponding to those of Figures 2 to 5.

In this example, 579 g/h (not 426 g/h) of crude acrylic acid having a purity of 99.7% by weight were obtained from the side offtake of the column C30.

The crude acid work-up gave, as in Example 1, 109 g/h of acid water, which in this case contained 2.9% by weight of acrylic acid, and 1 g/h of distillation residue. The yield of the crude acid work-up was 99.3%.

The crude acrylic acid from the column C30 was purified as in Example 1. This gave a pure acrylic acid having a purity of 99.90% by weight. The crystallization residue of this purification stage was concentrated to 156 g/h in the 3 dynamic stripping stages. All of this mother liquor having an acrylic acid content of 98.9% by weight was recirculated to the column C10.

Owing to the recirculation of the mother liquor, no loss occurs in the crystallization. The total yield is thus 99.5%.

EXAMPLE 3

Example 3 was carried out using a method similar to Example 1, except that 50% of the mother liquor from the crystallization was recirculated to the column C10.

428 g/h instead of 426 g/h of crude acrylic acid having a purity of 99.7% by weight were obtained from the side offtake of the distillation column C30.

109 g/h of acid water containing 2.9% by weight of acrylic acid and 1 g/h of distillation residue containing 2.8% by weight of acrylic acid were taken off from the crude acid work-up. The yield of the crude acid work-up was thus 99.3%.

The crude acrylic acid from the distillation column C30 had, after purification (as in Example 1), a purity of 99.95% by weight. The crystallization residue was concentrated to 4 g/h of mother liquor having an acrylic acid content of 76.1% by weight in the three dynamic and two static stripping stages. Half of this was recirculated to the column C10 and the other half was discarded.

The total yield was thus 90.0%.

The results of Examples 1 to 3 are summarized in the table below. In all examples, the content of propionic acid and acetic acid in the pure acrylic acid was below 500 ppm.

TABLE

Example 1 (comparison):		Without recirculation of the mother liquor	
	Amount	Acrylic acid	
Crude acid work-up	426 g/h	99.7% by weight	
Crude acrylic acid	109 g/h	3.2% by weight	
Loss of acid water	1 g/h	2.5% by weight	
Loss of distillation residue			
Yield for crude acid work-up		99.2%	
Crystallization	422 g/h	99.95% by weight	
Pure acrylic acid	4 g/h	76.9% by weight	
Loss of mother liquor			
Yield for crystallization		99.2%	
Total yield		98.4%	

Example 2:		Recirculation of all the mother liquor	
	Amount	Acrylic acid	
Crude acid work-up	579 g/h	99.7% by weight	
Crude acrylic acid	109 g/h	2.9% by weight	
Loss of acid water	1 g/h	2.8% by weight	
Loss of distillation residue			
Yield for crude acid work-up		99.3%	
Crystallization	425 g/h	99.90% by weight	
Pure acrylic acid	156 g/h	98.9% by weight	
Recirculated mother liquor			
Yield for crystallization		73.5%	
Total yield		99.5%	

Example 3:		Partial recirculation of the mother liquor	
	Amount	Acrylic acid	
Crude acid work-up	428 g/h	99.7% by weight	
Crude acrylic acid	109 g/h	2.9% by weight	
Loss of acid water	1 g/h	2.8% by weight	
Loss of distillation residue			
Yield for crude acid work-up		99.3%	

Crystallization	423 g/h	99.95% by weight
Pure acrylic acid		
Mother liquor from static crystallization	4 g/h	76.1% by weight
Recirculated mother liquor	2 g/h	76.1% by weight
Yield for crystallization		99.2%
Total yield		99.0%

BASF Aktiengesellschaft NAE19950799 G/MK/os

February 22, 1996

We claim:

1. A process for purifying acrylic acid or methacrylic acid by means of separation processes in which phases are formed, which comprises

(a) subjecting a mixture comprising the acrylic acid or methacrylic acid to a sharply defined separation process essentially in the absence of an organic solvent, with the composition of the phase in which the acrylic acid or methacrylic acid accumulates remaining essentially constant when the composition of the other phases participating in the mass transfer changes, then taking off this phase and

(b) subjecting at least a part of the remaining phase from stage (a) to a less sharply defined separation process and

(c) feeding one of the phases formed in stage (b) to the sharply defined separation process in stage (a).

2. A process as claimed in claim 1, wherein, in stage (c), the phase enriched in acrylic acid or methacrylic acid from stage (b) is fed to the sharply defined separation process.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein, in stage (b), 1-100% by weight of the remaining phase from stage (a) is subjected to the less sharply defined separation process.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein, in stage (b), all of the remaining phase from stage (a) is fed to the less sharply defined separation process.

5. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein, in stage (a), a starting material to be purified is fed as a mixture to the sharply defined separation process.

6. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein, in stage (b), a starting material to be purified is fed to the less sharply defined separation process.

7. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the sharply defined separation process is a crystallization, a freezing out or a sublimation.

8. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the less sharply defined separation process is a distillation, rectification, absorption or extraction.

9. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the mixture comprises acrylic acid and, as impurities, essentially at least one of the compounds selected from the group consisting of aldehydes, propionic acid and acetic acid.

10. A process as claimed in any of claims 7 to 9, wherein the sharply defined separation process is a dynamic and/or static crystallization.

11. A process as claimed in claim 10, wherein the sharply defined separation process is a combined dynamic and static crystallization, with the residue of the dynamic crystallization being fed to the static crystallization and the crystallized material from the static crystallization being fed to the dynamic crystallization.

12. A process as claimed in claim 10 or 11, wherein the dynamic crystallization is carried out by means of an apparatus which is completely filled by the material flowing through or a falling film crystallizer.

13. A process as claimed in any of claims 10 to 12, wherein the dynamic and/or static crystallization is carried out as a countercurrent crystallization.

14. A process for preparing acrylic acid or methacrylic acid, which process comprises the following stages:

(I) catalytic gas-phase oxidation of propene or isobutene and/or acrolein or methacrolein to acrylic acid or methacrylic acid, with formation of a gaseous reaction product containing the acid,

(II) absorption of the reaction product using a high-boiling solvent,

(III) separation of the loaded solvent from stage (II) into the solvent and a crude acid by means of distillation,

(IV) purification of the acrylic acid or methacrylic acid from the crude acid from stage (III) according to any of the processes defined in claims 1 to 13, with the less sharply defined separation process being the absorption of stage (II) and/or the distillation of stage (III) and the sharply defined separation process being a crystallization.

15. A process as claimed in claim 14, wherein, in stage (II), the high-boiling solvent used is a mixture of diphenyl ether and biphenyl.

16. A process as claimed in claim 14 or 15, wherein, in stage (III), crude acid is taken off by means of a side offtake from the column used for the distillation.

BASF Aktiengesellschaft NAE19950799 G/MK/os

February 22, 1996

Purification of acrylic acid and methacrylic acid

Abstract

Acrylic acid or methacrylic acid is purified by
(a) subjecting a mixture comprising the acrylic acid or methacrylic acid to a sharply defined separation process essentially in the absence of an organic solvent, with the composition of the phase in which the acrylic acid or methacrylic acid accumulates remaining essentially constant when the composition of the other phases participating in the mass transfer changes, then taking off this phase and

(b) subjecting at least a part of the remaining phase from stage (a) to a less sharply defined separation process and

(c) feeding one of the phases formed in stage (b) to the sharply defined separation process in stage (a).

In addition, the invention provides a process for preparing acrylic acid or methacrylic acid which includes the abovementioned purification process.

Finisher:

Please modify figures as per copies marked up in red (in section 1 of job folder):

CC discharge

less sharply
defined
separation

sharply
defined
separation

Product

Cocomponents

Product
offtake

Inerts

Acid water
quench

Acid water
extraction

LB
IB

Pure acrylic acid

LB

CG

CG
compression

LB
scrub

LB
distillation

Crude acrylic acid

Dynamic
crystallization

Acrylic acid, ester grade

O.Z. 0050/46608

Propene

Air

C19

IB
distillation

Propene
oxidation

Condensation

LB
stripping

Static
crystallization

Alcohols

Acrylic acid
esterification

Alcohols

Acrylic acid
esterification

Air

C10

C20

SO
distillation

Acrolein
oxidation

SO partial
evaporation

CSG

C30

Acrylate

Acrylate

SO
distillation

HB

LB
IB
Acrylic acid

Mother liquor

CG = circulation gas
SO = solvent
LB = low boilers
IB = intermediate boilers
RG = reaction gas
SG = stripping gas
CSG = circulated stripping gas
HB = high boilers

Acid water extraction

Air Air Air Air

sl/h sl/h sl/h sl/h sl/h sl/h

Acid water

Waste gas

Crude acrylic acid

Propene

Propene oxidation

Acrolein oxidation

C9 C10 C20 C30

Distillation residue

Solvent distillation

Acid water

1

Air Waste gas

Dynamic crystallization

Pure acrylic acid

Crude acrylic acid

Propene

Air

Dynamic crystallization

Static crystallization

Dynamic crystallization

Static crystallization

Dynamic crystallization

Static crystallization

Air

C9 C10 C20 C30

Pure acid crystallization

Mother liquor

Distillation residue

Crude acid preparation

Air

Acid water

Waste gas

Pure acrylic acid

Dynamic crystallization
purification stage

Crude acrylic acid

Propene

Air

Air

Air

C9 C10 C20 C30

Dynamic crystallization
1st stripping stage

Dynamic crystallization
2nd stripping stage

Distillation residue

Crude acid preparation

Pure acid crystallization

Dynamic crystallization
3rd stripping stage

5



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 196 06 877 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 C 57/07
C 07 C 57/05
C 07 C 57/04

②1 Aktenzeichen: 196 06 877.0
②2 Anmeldetag: 23. 2. 96
④3 Offenlegungstag: 28. 8. 97

DE 19606877 A1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 68165
Mannheim

⑦2 Erfinder:
Machhammer, Otto, Dr., 67281 Kirchheim, DE; Dams,
Albrecht, Dr., 67157 Wachenheim, DE; Eck, Bernd,
68519 Viernheim, DE; Proll, Theo, Dr., 67098 Bad
Dürkheim, DE

⑤4 Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure und Methacrylsäure

⑤7 In einem Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure oder Methacrylsäure wird
(a) ein die Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltendes Gemisch einem scharfen Trennverfahren im wesentlichen in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels unterworfen, wobei die Phase, in der sich die Acrylsäure oder Methacrylsäure anreichert, in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen konstant bleibt, wenn sich die Zusammensetzung der restlichen am Stoffaustausch beteiligten Phasen ändert, diese Phase abgezogen wird, und
(b) die verbleibende Phase von Stufe (a) wenigstens teilweise einem unscharfen Trennverfahren unterworfen wird, und
(c) eine der sich in Stufe (b) bildenden Phasen dem scharfen Trennverfahren in Stufe (a) zugeführt wird.
Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, das das oben genannte Reinigungsverfahren umfaßt.

DE 19606877 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure und Methacrylsäure. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure unter Verwendung des Reinigungsverfahrens.

Es ist bekannt, zur Trennung von Stoffgemischen Verfahren einzusetzen, bei denen Phasen vorliegen oder sich bilden. Als Beispiele seien die Extraktion oder Absorption genannt, bei denen Flüssig-/Flüssig- bzw. Gas-/Flüssig-Phasen vorliegen. So beschreibt DE-OS-21 64 767 ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure, bei dem eine wäßrige Acrylsäurelösung mit einem Extraktionsmittel extrahiert wird, das Extraktionsmittel in einer Destillationszone von dem Extrakt abgetrennt wird und danach in einer Rektifikationszone eine Mischung von Acrylsäure und Essigsäure aus dem verbleibenden Teil des Extraktes abdestilliert wird. DE-PS 34 29 391 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, bei dem das bei der katalytischen Oxidation von Propen und/oder Acrolein erhaltene Gas in einer Acrylsäure-Sammelvorrichtung kondensiert wird und die nicht gewonnenen Substanzen durch Absorption an Wasser gesammelt werden. Die entstehende wäßrige Lösung von Acrylsäure wird dann in einer Destillationskolonne in Anwesenheit eines azeotropen Mittels destilliert, wobei die Acrylsäure im Destillationsbodenprodukt erhalten wird. Ein ähnliches Verfahren ist auch in EP-A-0 551 111 beschrieben.

G.A. Nosov et al. beschreiben in dem Artikel "Separation of binary mixtures by combining rectification and fractionating crystallisation", Russian Chemical Industry, Bd. 25, Nr. 2, 1993, Seiten 6—13, die Trennung von Gemischen durch kombinierte Rektifikation und fraktionierte Kristallisation, wobei das zu trennende Gemisch einer Rektifikationsstufe zugeführt wird, und der die Rektifikationskolonne verlassende Dampf einer Kristallisationsstufe zugeführt wird. Dort wird dieser gekühlt, wobei sich eine Kristallphase und Mutterlauge bilden. Nach Abtrennung der kristallinen Fraktion von der Mutterlauge, wird letztere der Rektifikationskolonne rückgeführt. In der Firmenbroschüre "Fraktionierte Kristallisation" der Fa. SULZER CHEM TECH, 1991 ist ebenfalls die kombinierte Anwendung einer Rektifikation und Kristallisation mit Rückführung zur Trennung von Isomeren gemischen beschrieben. M. Hassene und G. Drouglazet beschreiben in dem Artikel "The attractions of melt static crystallisation", Chemical Engineering, Sept. 1995, Seiten 108—110, die statische Schmelzkristallisation als ein Reinigungsverfahren, das mit einer Destillation kombiniert werden kann. Bei Verfahren zur Herstellung von Naphthalin, Toluolderivaten oder Nitrobenzol wird dieses kombinierte Verfahren zur Endreinigung verwendet. In dem weiteren Artikel "Acrylic acid and acrylates", 91—2, Febr. 1993, CHEM SYSTEMS, Seiten 22—26, ist beschrieben, daß durch zweistufige Oxidation hergestellte Roh-Acrylsäure nach Kühlen und Absorption in Wasser durch Lösungsmittelextraktion abgetrennt wird. Die erhaltene weiter aufgereinigte Roh-Acrylsäure wird anschließend einem Reinigungsverfahren unterzogen, wobei es sich um eine Kristallisation handeln kann. Nähere Angaben hierzu enthält dieser Artikel nicht.

Das japanische Patent 45-32417 offenbart ein Verfahren, bei dem eine wäßrige Acrylsäurelösung bzw. Methacrylsäurelösung, die zusätzlich Essigsäure und Propionsäure enthält, mit Heptan oder Toluol extrahiert wird und anschließend Wasser durch Destillation aus dem Extrakt entfernt wird. In der nächsten Stufe wird der verbleibende Extrakt auf -20 bis -80°C abgekühlt, um eine Kristallisation von Acrylsäure oder Methacrylsäure herbeizuführen. Die Kristalle werden abgetrennt, und die Mutterlauge wird dem Extraktionsprozeß rückgeführt. Gemäß dieser Patentschrift ist der Zusatz eines organischen Lösungs- bzw. Extraktionsmittels notwendig, da ansonsten die Lösung, wenn sie abgekühlt wird, sich verfestigt, ohne daß Kristalle ausfallen. In JP-7032417 wird die Reinigung von Methacrylsäure beschrieben, indem diese mit Butadien, Hepten oder Toluol extrahiert wird, der Extrakt durch Destillation dehydratisiert wird und anschließend die Methacrylsäure durch Kühlen auf -20 bis -80°C auskristallisiert wird. Die Kristalle werden durch Filtration abgetrennt und das Filtrat rückgeführt. In JP-7110535 wird ein ähnliches Reinigungsverfahren für Acrylsäure beschrieben. Den in den drei zuletzt genannten Druckschriften beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß die Kristallisation in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure und Methacrylsäure zu schaffen, bei dem bei hoher Reinheit der Säuren eine höhere Ausbeute erzielt werden kann.

Es wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, diese Aufgabe durch den kombinierten Einsatz eines scharfen und eines unscharfen Trennverfahrens zu lösen, wobei die bei dem scharfen Trennverfahren verbleibende, nicht mit Säure angereicherte Phase wenigstens teilweise dem unscharfen Trennverfahren zurückgeführt wird.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Trennverfahren, bei denen sich Phasen ausbilden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) ein die Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltendes Gemisch einem scharfen Trennverfahren im wesentlichen in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels, unterworfen wird, wobei die Phase, in der sich die Acrylsäure oder Methacrylsäure anreichert, in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen konstant bleibt, wenn sich die Zusammensetzung der restlichen am Stoffaustausch beteiligten Phasen ändert, diese Phase abgezogen wird, und
- (b) die verbleibende Phase von Stufe (a) wenigstens teilweise einem unscharfen Trennverfahren unterworfen wird, und
- (c) eine der sich in Stufe (b) bildenden Phasen dem scharfen Trennverfahren in Stufe (a) zugeführt wird.

In einer Ausgestaltung betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, das folgende Stufen umfaßt:

- (I) katalytische Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure unter Erhalt eines gasförmigen, die Säure enthaltenden Reaktionspro-

dukts,

(II) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem hochsiedenden Lösungsmittel,

(III) Trennung des beladenen Lösungsmittels aus Stufe (II) durch Destillation in das Lösungsmittel und eine Roh-Säure,

(IV) Reinigung der Acrylsäure oder Methacrylsäure aus der Roh-Säure aus Stufe (III) gemäß dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren, wobei das unscharfe Trennverfahren die Absorption gemäß Stufe (II) und/oder die Destillation gemäß Stufe (III) ist und das scharfe Trennverfahren eine Kristallisation ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen definiert. Weitere und bevorzugte Merkmale sind in den Fig. 1 bis 6 und der Beschreibung gezeigt.

In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung von Acrylsäure oder Methacrylsäure;

Fig. 2 ein Verfahrensschema zur Herstellung von Acrylsäure bei Verwendung einer statischen und dynamischen Kristallisation;

Fig. 3 ein Verfahrensschema zur Herstellung von Acrylsäure bei Verwendung einer dynamischen Kristallisation;

Fig. 4 eine Versuchsanordnung zur Herstellung von Roh-Acrylsäure;

Fig. 5 eine Versuchsanordnung gemäß Beispiel 1;

Fig. 6 eine Versuchsanordnung gemäß Beispiel 2.

Bei den gemäß der Erfindung eingesetzten Trennverfahren handelt es sich um Trennverfahren, bei denen sich Phasen ausbilden. Das scharfe Trennverfahren ist gemäß der Erfindung ein Verfahren, bei dem die Phase, in der sich die Acrylsäure oder Methacrylsäure anreichert und/oder in der überwiegend diese Stoffe vorliegen, in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen konstant bleibt, wenn sich die Zusammensetzung der restlichen am Stoffaustausch und/oder koexistierenden Phasen ändert. Insbesondere handelt es sich hierbei um ein Trennverfahren, bei dem die Zusammensetzung einer der sich bildenden Phasen im wesentlichen unabhängig von der Zusammensetzung des zugeführten Materials ist. Das scharfe Trennverfahren wird im wesentlichen in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt, vorzugsweise in vollständiger Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels. Vorzugsweise enthält das in Stufe (a) zu reinigende Gemisch nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 0,1 Gew.-% organisches Lösungsmittel, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% zu reinigendes Gemisch. Das gewählte scharfe Trennverfahren unterliegt dabei keiner Beschränkung. Vorteilhafterweise handelt es sich hierbei um eine Kristallisation, ein Ausfrieren, eine Eindampfung, eine Sublimation oder eine Kombination dieser Verfahren einschließlich dem mehrfachen Einsatz von diesen Verfahren. Am meisten bevorzugt ist die Kristallisation, wobei diese dynamisch und/oder statisch durchgeführt wird.

Besonders bevorzugt ist die dynamische Kristallisation oder eine Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation. Bei letzterer Ausführungsform wird, wie in EP-A-0 616 998 beschrieben, vorzugsweise der Rückstand der dynamischen Kristallisation der statischen Kristallisation zugeführt und das Kristallisat der statischen Kristallisation der dynamischen Kristallisation zugeführt. Die Art und Weise der Durchführung der dynamischen und/oder statischen Kristallisation ist hierbei nicht kritisch. Bei der statischen Kristallisation (z. B. US 3 597 164 und FR 2 668 946) wird die flüssige Phase nur durch freie Konvektion bewegt, während bei der dynamischen Kristallisation die flüssige Phase durch erzwungene Konvektion bewegt wird. Letzteres kann durch eine erzwungene Strömung in voll durchströmten Apparaten (vgl. DE-OS-26 06 364) oder durch die Aufgabe eines Riesel- oder Fallfilms auf eine gekühlte Wand (DE 17 69 123 und EP-A-0 218 545) erfolgen. Die dynamische und statische Kristallisation können jeweils ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Mehrstufige Verfahren werden hierbei zweckmäßigerweise nach dem Gegenstromprinzip betrieben, bei dem nach der Kristallisation in jeder Stufe das Kristallisat vom Rückstand abgetrennt wird und dieses Kristallisat der jeweiligen Stufe mit dem nächsthöheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand der jeweiligen Stufe mit dem nächst niedrigen Reinheitsgrad zugeführt wird. Üblicherweise werden alle Stufen, die ein Kristallisat erzeugen, das reiner ist als die zugeführte Roh-Säurelösung Reinigungsstufen genannt und alle anderen Stufen Abtriebsstufen genannt. Vorteilhafterweise wird die statische Kristallisation in den Abtriebsstufen eingesetzt, und zwar dann, wenn die Ausbeute an der Säure noch weiter erhöht werden soll.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem unscharfen Trennverfahren um ein Trennverfahren, das nicht unter obige Definition des scharfen Trennverfahrens fällt. Insbesondere handelt es sich hierbei um ein Trennverfahren, bei dem die Zusammensetzung der sich bildenden Phasen abhängig von der Zusammensetzung des zugeführten Materials ist. Die in Frage kommenden unscharfen Trennverfahren unterliegen hierbei keiner besonderen Beschränkung. Zweckmäßigerweise handelt es sich um eine Destillation, Rektifikation, Absorption, Adsorption, Extraktion, Destraktion, ein Membrantrennverfahren, wie eine Pervaporation/Dämpferpermeation, oder eine Kombination dieser Verfahren einschließlich dem mehrfachen Einsatz von diesen Verfahren verwendet. Betrachtet man ein scharfes und ein unscharfes Trennverfahren im Hinblick auf den Trennaufwand und eine Trennstufe, dann zielt bei konstantem Trennaufwand ein scharfes Trennverfahren auf eine höhere Reinheit ab, während ein unscharfes Trennverfahren auf eine höhere Ausbeute abzielt.

Eine besonders vorteilhafte Kombination von scharfen und unscharfen Trennverfahren ist die Kombination von Absorption, Extraktion und/oder Destillation mit Kristallisation.

Das zu reinigende Gemisch oder das Ausgangsmaterial kann erfindungsgemäß jedes beliebige Stoffgemisch sein, das Acrylsäure oder Methacrylsäure enthält. Besonders gut geeignet ist ein Gemisch, wie es bei der Acrylsäure- oder Methacrylsäureherstellung anfällt durch Oxidation von Propen bzw. Isobuten, anschließende Absorption mit einem hochsiedenden Lösungsmittel und Destillation oder nach der Oxidation anschließende

Kondensation oder Absorption mit Wasser und Extraktion. Solche Gemisch enthalten neben der Säure als Verunreinigungen im wesentlichen wenigstens eine der Verbindungen ausgewählt aus Aldehyden, Propionsäure und Essigsäure. Vorzugsweise enthält ein solches Gemisch Acrylsäure oder Methacrylsäure in einer Menge von 90—99 Gew.-% und Verunreinigungen vorzugsweise in folgenden Mengen, wobei alle Mengen jeweils auf 100 Gew.-% des Gemisches bezogen sind: Aldehyde 0,05 bis 2 Gew.-%, Propionsäure 0,01 bis 2 Gew.-% und Essigsäure 0,05 bis 2 Gew.-%. Gemische, die in Stufe (a) dem scharfen Trennverfahren unterworfen werden, enthalten im wesentlichen kein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-% organisches Lösungsmittel, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Gemisch.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird wenigstens ein Teil der in Stufe (a) verbleibenden, an Acrylsäure oder Methacrylsäure abgereicherten Phase in Stufe (b) dem unscharfen Trennverfahren zugeführt. Das für den jeweiligen Anwendungsfall am besten geeignete Zuführverhältnis kann vom Fachmann leicht im Rahmen fachüblicher Versuche ermittelt werden. Vorzugsweise werden 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, am meisten bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der verbleibenden Phase zugeführt.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird in Stufe (c) die an Acrylsäure oder Methacrylsäure angereicherte Phase abgetrennt und dem scharfen Trennverfahren in Stufe (a) unterworfen. Es besteht die Möglichkeit, in Stufe (a) und/oder Stufe (b) ein zu reinigendes Ausgangsmaterial, das Acrylsäure oder Methacrylsäure enthält, als Gemisch zuzuführen.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, durch geeignete Wahl der Menge an von Stufe (a) zu Stufe (b) zugeführter Phase die Ausbeute an der Säure bei im wesentlichen gleichbleibender Reinheit dieses Stoffes entsprechend zu erhöhen.

Fig. 1 zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem zu reinigendes Ausgangsmaterial vor dem unscharfen Trennverfahren zugeführt wird. Die Dicke der Pfeile zeigt die Mengen an gewünschtem Produkt (Acrylsäure oder Methacrylsäure) und den unerwünschten Nebenkomponenten (NK) an.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, das die Stufen (I) bis (V) wie oben definiert umfaßt. Die einzelnen Stufen werden im folgenden für Acrylsäure beschrieben. Sie gelten analog für Methacrylsäure, soweit nichts anderes angegeben ist.

Stufe (I)

Stufe (I) umfaßt die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/oder Acrolein mit molekularem Sauerstoff zu Acrylsäure. Bei Methacrylsäure erfolgt analog eine Gasphasenreaktion von Isobuten und/oder Methacrolein mit molekularem Sauerstoff. Die Gasphasenreaktion kann nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druckschriften beschrieben sind, erfolgen. Vorteilhafterweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Chrom, Vanadium und/oder Tellur eingesetzt.

Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein Verdünnungsgas, z. B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Deshalb werden als Reaktoren meist Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt sind, und den überwiegenden Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abführen.

In Stufe (I) wird jedoch nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das Acrylsäure und als Nebenkomponenten im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Insbesondere enthält das Reaktionsproduktgemisch typischerweise, jeweils angegeben in Gew.-% bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, von 0,05 bis 1% Propen und 0,05 bis 1% Acrolein, 0,01 bis 2% Propan, 1 bis 20% Wasserdampf, 0,05 bis 15% Kohlenoxide, 10 bis 90% Stickstoff, 0,05 bis 5% Sauerstoff, 0,05 bis 2% Essigsäure, 0,01 bis 2% Propionsäure, 0,05 bis 1% Formaldehyd, 0,05 bis 2% Aldehyde sowie 0,01 bis 0,5% Maleinsäureanhydrid.

Stufe (II)

In Stufe (II) werden die Acrylsäure und ein Teil der Nebenkomponenten aus dem Reaktionsgas durch Absorption mit einem hochsiedenden Lösungsmittel abgetrennt. Hierfür geeignet sind alle hochsiedenden Lösungsmittel, insbesondere Lösungsmittel mit einem Siedepunkt über 160°C. Besonders geeignet ist ein Gemisch aus Diphenylether und Biphenyl, wie z. B. das im Handel erhältliche Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Biphenyl.

Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwertsieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

Vorteilhafterweise wird das aus Stufe (I) erhaltene heiße Reaktionsgas durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem geeigneten Apparat, z. B. einem Direktkondensator oder Quenchapparat, vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich insbesondere Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren. Dabei kondensieren die schwertsiedenden Nebenkomponenten des Reaktionsgases aus Stufe (I) in das nicht verdampf-

te Lösungsmittel. Außerdem ist die Teilverdampfung des Lösungsmittels ein Reinigungsschritt für das Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittels, vorzugsweise 1 bis 10% des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstroms, abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittel überdestilliert und zurück bleiben die schwersiedenden Nebenkomponenten, die — bei Bedarf weiter eingedickt — entsorgt, z. B. verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwersieder im Lösungsmittelstrom. 5

Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die vorzugsweise mit Ventil- oder Dualflowböden bestückt ist, die von oben mit (nicht verdampftem) Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das gasförmige Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittel werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d. h. erwärmtes Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. In diese Lösungsmittelkühlkreise kondensieren neben der Acrylsäure schwer- und mittelsiedende Nebenkomponenten sowie verdampftes Lösungsmittel. Sobald der Reaktionsgasstrom auf die Absorptionstemperatur abgekühlt ist, erfolgt die eigentliche Absorption. Dabei wird der im Reaktionsgas verbliebene Rest der Acrylsäure absorbiert sowie ein Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten. 10 15

Das verbleibende, nicht absorbierte Reaktionsgas von Stufe (I) wird weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten davon, insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der verbleibende Gasstrom, im folgenden Kreisgas genannt, besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas den Reaktionsstufen zugeführt. 20

Aus dem Sumpf der in Stufe (II) eingesetzten Kolonne wird ein mit Acrylsäure, schwer- und mittelsiedenden Nebenkomponenten sowie einem geringen Anteil an leichtsiedenden Nebenkomponenten beladener Lösungsmittelstrom abgezogen und in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung einer Desorption unterzogen. Vorteilhafterweise wird diese in einer Kolonne, die vorzugsweise mit Ventil- oder Dualflowböden aber auch mit Füllkörpern oder geordneten Packungen bestückt sein kann, in Anwesenheit eines sog. Stripp- oder Abstreifgases durchgeführt. Bei dem Strippgas kann jedes inerte Gas oder Gasgemisch verwendet werden, vorzugsweise wird ein Gasgemisch von Luft und Stickstoff verwendet, da dieses in Stufe (I) bei Durchführung einer Verdampfung eines Teils des Lösungsmittels anfällt. Bei der Desorption wird der größte Teil der Leichtsieder mit einem Teil des Kreisgases, das vor Stufe (I) entnommen wird, aus dem beladenen Lösungsmittel gestrippt. Da hierbei auch größere Mengen an Acrylsäure mitgestrippt werden, wird zweckmäßigerweise dieser Strom, der im folgenden Strippkreisgas genannt wird, aus wirtschaftlichen Gründen nicht verworfen, sondern rezirkuliert, z. B. in die Stufe, in der die Teilverdampfung des Lösungsmittels erfolgt, oder in die Absorptionskolonne. Da das Strippgas ein Teil des Kreisgases ist, enthält es selbst noch nennenswerte Mengen an Leichtsieder. Die Leistung der zur Desorption verwendeten Kolonne läßt sich erhöhen, wenn man die Leichtsieder vor dem Einleiten in die Kolonne aus dem Strippgas entfernt. Zweckmäßigerweise wird dieses verfahrenstechnisch in der Art durchgeführt, indem man das Strippgas mit in der unten beschriebenen Stufe (III) aufgearbeitetem Lösungsmittel in einer Gegenstromwaschkolonne reinigt. 25 30 35

Aus dem Sumpf der zur Desorption verwendeten Kolonne kann dann ein nahezu leichtsiederfreier, mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom abgezogen werden. 40

Stufe (III)

In Verfahrensstufe (III) wird die Acrylsäure zusammen mit den mittelsiedenden Komponenten sowie dem letzten Rest an leichtsiedenden Nebenkomponenten vom Lösungsmittel abgetrennt. Diese Trennung erfolgt mittels Destillation, wobei grundsätzlich jede Destillationskolonne verwendet werden kann. Vorteilhafterweise wird hierzu eine Kolonne mit Siebböden, z. B. Dual-Flow-Böden oder Querstromsiebböden aus Metall verwendet. Im Auftriebsteil der Kolonne wird die Acrylsäure vom Lösungsmittel und den mittelsiedenden Nebenkomponenten, wie Maleinsäureanhydrid, frei destilliert. Um den Leichtsiederanteil in der Acrylsäure zu reduzieren, wird vorteilhafterweise der Auftriebsteil der Kolonne verlängert und die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne abgezogen. Diese Acrylsäure wird Roh-Acrylsäure genannt. 45 50

Am Kopf der Kolonne wird dann nach einer Partialkondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom abgezogen. Da dieser Strom aber noch Acrylsäure enthält, wird er vorteilhafterweise nicht verworfen, sondern der Absorptionsstufe (II) rückgeführt. 55

Aus dem Sumpf der Kolonne wird das von Leichtsiedern freie und nahezu von Acrylsäure freie Lösungsmittel abgezogen und vorzugsweise zum überwiegenden Teil der Gegenstromwaschkolonne zugeführt, in der das Strippgas von Stufe (II) gereinigt wird, um die Leichtsieder aus dem Strippgas zu waschen. Anschließend wird das nahezu Acrylsäure-freie Lösungsmittel der Absorptionskolonne zugeführt. 60

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem kleinen Teilstrom des nahezu Acrylsäure-freien Lösungsmittels extraktiv behandelt. Bei dieser Sauerwasser-Extraktion wird ein Teil der Acrylsäure in das Lösungsmittel extrahiert und somit aus dem Sauerwasser zurückgewonnen. Das Sauerwasser extrahiert im Gegenzug die polaren mittelsiedenden Komponenten aus dem Lösungsmittelstrom und vermeidet damit eine Zunahme dieser Komponenten im Lösungsmittelkreislauf. Der erhaltene Strom aus Leicht- und Mittelsieder kann, was insbesondere bei Vorhandensein von Umweltschutzauflagen erforderlich sein kann, eingeeengt werden. 65

Die in Stufe (III) erhaltene Roh-Acrylsäure enthält, jeweils bezogen auf die Roh-Acrylsäure, vorzugsweise 98 bis 99,8 Gew.-%, insbesondere 98,5 bis 99,5 Gew.-%, Acrylsäure und 0,2 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis

1,5 Gew.-% Verunreinigungen, wie z. B. Essigsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid. Diese Acrylsäure kann, sofern die Anforderungen an ihre Reinheit nicht sehr hoch sind, gegebenfalls bereits zur Veresterung verwendet werden.

Stuf (IV)

Die Abtrennung der Acrylsäure von der aus Stufe (III) erhaltenen Roh-Acrylsäure erfolgt mittels dynamischer oder einer Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation, wobei die entstehende Mutterlauge (Restphase) nicht verworfen wird, sondern wenigstens teilweise in die Absorptionsstufe (II) oder Destillationsstufe (III) zurückgeführt wird. Am meisten bevorzugt ist eine Rückführung in die Absorption, da auf diese Weise eine bessere Abtrennung der Nebenkomponten durch eine Leichtsieder-Wäsche und ein Leichtsieder-Abstreifen möglich ist.

In Stufe (IV) wird die zu reinigende Roh-Acrylsäure in flüssiger Phase in den Kristallisationsapparat eingefüllt und anschließend an den gekühlten Flächen eine feste Phase ausgefroren, die sich in ihrer Zusammensetzung von der eingefüllten flüssigen Phase unterscheidet. Nachdem ein bestimmter Anteil der eingesetzten Acrylsäure ausgefroren ist (zweckmäßigerweise zwischen 50—80%, insbesondere 60—70%), wird die verbleibende flüssige Restphase abgetrennt. Vorteilhafterweise erfolgt dies durch einfaches Abfließenlassen oder Abpumpen der Restphase. Dem Kristallisationsschritt können sich weitere Reinigungsschritte wie das sog. Waschen der Kristallschicht (vgl. DE 37 08 709) oder das sog. Schwitzen, d. h. ein partielles Abschmelzen verunreinigter Kristallbereiche, anschließen. Zweckmäßigerweise wird dem Kristallisationsschritt ein Schwitzschritt angeschlossen, wenn die gesamte Reinigungswirkung einer Stufe verbessert werden soll.

Falls gewünscht, kann die in Stufe (IV) erhaltene Rein-Acrylsäure nach bekannten Methoden verestert werden.

Fig. 2 und 3 zeigen Verfahrensschemata zur Herstellung der Acrylsäure.

Gemäß Fig. 2 wird nach der Verdichtung des Kreisgases, das im wesentlichen aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten besteht, dieses zusammen mit Propen und Luft einem Reaktor zugeführt, in dem die heterogen katalysierte Oxidation von Propen zu Acrolein stattfindet. Dem dabei entstehenden Zwischenreaktionsgas wird weiterhin Luft zugeführt, um im zweiten Reaktor die heterogen katalysierte Oxidation von Acrolein durchzuführen.

Das entstehende heiße, die Acrylsäure enthaltende, gasförmige Reaktionsprodukt wird durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator K9 vor der Absorption abgekühlt. Hierbei kondensieren die schwersiedenden Nebenkomponten des Reaktionsproduktes in das nichtverdampfte Lösungsmittel. Ein Teilstrom aus dem Direktkondensator K9 wird einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei das Lösungsmittel überdestilliert wird und die schwersiedenden Nebenkomponten zurückbleiben. Letztere können weiter eingedickt und entsorgt, z. B. verbrannt, werden.

Die Kolonne K10, bei der es sich vorzugsweise um eine gefüllte Kolonne handelt, wird von oben mit (nichtverdampftem) Lösungsmittel beaufschlagt, während das verdampfte Lösungsmittel und das gasförmige Reaktionsprodukt von unten in die Kolonne K10 eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt werden. Die Abkühlung erfolgt durch Kühlkreise (nicht gezeigt). In diese Kühlkreise kondensieren sowohl das verdampfte Lösungsmittel als auch die Acrylsäure sowie alle schwer- und mittelsiedenden Nebenkomponten. Nachdem der gesamte Reaktionsgasstrom auf die Absorptionstemperatur abgekühlt ist, erfolgt die eigentliche Absorption. Dabei wird der im Reaktionsgas verbleibende Rest der Acrylsäure absorbiert sowie ein Teil der leichtsiedenden Nebenkomponten. Anschließend wird das nicht absorbierte, verbleibende Reaktionsgas weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden Nebenkomponten aus dem Gasstrom abzutrennen, in Fig. 1 gezeigt als Sauerwasser-Quench. Dieses Kondensat wird Sauerwasser genannt. Der verbliebene Gasstrom, das Kreisgas, kann nun teilweise wieder als Verdünnungsgas den Reaktionsstufen wie in Fig. 1 gezeigt, zugeführt werden.

Aus dem Sumpf der Kolonne K10 wird das mit Acrylsäure und Nebenkomponten beladene Lösungsmittel abgezogen und der Desorptionskolonne K20 zugeführt. In dieser werden der größte Teil der Leichtsieder mit einem Teil des Kreisgases, das vor den Oxidationsstufen entnommen wird, aus dem beladenen Lösungsmittel gestrippt. Da hierbei auch größere Mengen an Acrylsäure mitgestrippt werden, wird dieser Strom z. B. wieder in den Direktkondensator K9 rezirkuliert.

Zur Erhöhung der Desorptionsleistung der Kolonne K20 werden die Leichtsieder, die im Stripppgas enthalten sind, vor dem Einleiten in die Kolonne K20 entfernt. Verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise erfolgt dies dadurch, daß das Stripppgas mit aufgearbeitetem Lösungsmittel aus der unten näher beschriebenen Kolonne K30 in einer Gegenstromwaschkolonne K19 gereinigt wird.

Im nächsten Verfahrensschritt wird aus dem Sumpf der Desorptionskolonne K20 ein nahezu leichtsiederfreier, mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom abgezogen und der Destillationskolonne K30, bei der es sich vorzugsweise um eine Siebbodenkolonne handelt, zugeführt. In den Sumpf der Kolonne K30 kondensiert das schwersiedende Lösungsmittel und die mittelsiedenden Nebenkomponten, z. B. Maleinsäureanhydrid. Da die am Kopf der Kolonne K30 abgezogene Acrylsäure noch nennenswerte Mengen an leichtsiedenden Nebenkomponten enthält, reduziert man diesen Leichtsiederanteil zweckmäßigerweise dadurch, daß man den Auftriebs- teil der Kolonne K30 weiter verlängert und die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne abzieht. Diese Acrylsäure wird Roh-Acrylsäure genannt.

Der am Kopf der Destillationskolonne K30 abgezogene Leichtsiederreiche Strom wird, da er noch Acrylsäure enthält, zweckmäßigerweise wieder in die Absorptionskolonne K10 zurückgeführt.

Das aus dem Sumpf der Destillationskolonne K30 abgezogene, Leichtsieder-freie und fast Acrylsäure-freie Lösungsmittel wird zum überwiegenden Teil der Gegenstromwaschkolonne K19 zugeführt, um, wie bereits

oben erwähnt, die Leichtsieder aus dem Strippgasstrom, der in die Desorptionskolonne K20 führt, zu waschen. Anschließend wird das nahezu Acrylsäure-freie Lösungsmittel der Absorptionskolonne K10 zugeführt. Mit einem kleinen Teilstrom des nahezu Acrylsäure-freien Lösungsmittels aus dem Sumpf der Destillationskolonne K30 wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthält, extraktiv behandelt. Bei dieser Sauerwasser-Extraktion wird ein Teil der Acrylsäure aus dem Sauerwasser zurückgewonnen, während im Gegenzug das Sauerwasser alle polaren Komponenten aus dem Lösungsmittelteilstrom extrahiert. Das hierbei entstehende Sauerwasser kann vorverdampft und anschließend verbrannt werden.

Die aus dem Seitenabzug der Destillationskolonne K30 gewonnene Roh-Acrylsäure wird anschließend einer dynamischen und statischen Kristallisation unterzogen. Die Mutterlauge aus der statischen Kristallisation wird dann vollständig der Absorptionsstufe zurückgeführt.

Falls gewünscht, wird die erhaltene Rein-Acrylsäure dann mit Alkoholen zu den gewünschten Acrylaten verestert.

Fig. 3 unterscheidet sich von Fig. 2 darin, daß statt der dynamischen und statischen Kristallisation nur eine dynamische Kristallisation vorgesehen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit den Vorteil, daß durch Rückführung die Gesamtausbeute an dem gewünschten Stoff und damit die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht wird. Weiterhin bietet es die Möglichkeit durch Verzicht auf eine statische Kristallisation die Wirtschaftlichkeit nochmals zu erhöhen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung darstellen, näher erläutert.

In einer Miniplant wurden stündlich 426 g Roh-Acrylsäure erzeugt. Die Verschaltung der Apparate, die geförderten Mengen und die eingestellten Betriebsparameter sind in Fig. 4 gezeigt. In dieser Figur sind die gleichen Kolonnen und Apparate wie in Fig. 2 und 3 gezeigt, wobei sich gleiche Bezeichnungen entsprechen. Die Oxidation von Propen mit Luft via Acrolein erfolgte in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsrohren mit 26 mm Durchmesser und 2,5 m Katalysatorschüttungslänge. Das erste Rohr war mit einem Schalen-Katalysator, wie er in EP 575 897 beschrieben ist, gefüllt und das zweite Reaktionsrohr enthielt einen Schalen-Katalysator, wie er in EP 609 750 beschrieben ist. Die Kolonnen K10, K20 und K30 waren verspiegelte bzw. thermostatisierte Laborkolonnen mit 50 mm Durchmesser. Der Direktkondensator K9 war ein Venturiwäscher. Die Kolonnen K10 und K20 waren mit 5 mm-Metallwendeln gefüllt. Die Destillationskolonne K30 war mit Siebböden (Dual-Flow-Böden) aus Metall gefüllt. Die Bohrungen in den Siebböden waren so ausgeführt, daß sich Sprudelschichten ausbilden konnten.

Dynamische Kristallisation

Die dynamische Kristallisation wurde in einem Kristallisator, wie er in DE-A- 26 06 364 (BASF) beschrieben ist durchgeführt, wobei mit einem völdurchströmten Rohr gearbeitet wurde. Die Daten des Kristallisators waren wie folgt:

- zweizügig mit je einem Rohr (Innendurchmesser 26 mm) pro Zug
- Rohrlänge 5 m
- Primärkreispumpe als Kreiselpumpe mit Drehzahlregelung
- Anlagenvolumen primärseitig ca. 11 l
- Ausfrierrate ca. 45% (Ausfrierrate = Kristallisationsmasse/Masse Rohschmelze)
- 4 Stufenbehälter mit je 100 l Volumen
- Temperierung der Anlage mit Kälteanlage und 4 bar Dampf über Wärmetauscher.

Die Anlage wurde über ein Prozeßleitsystem gesteuert, wobei der Programmablauf für eine Stufe wie folgt war:

1. Füllen des Primärkreises
2. Entleeren des Primärkreises und Anfrieren einer Impfschicht
3. Temperatur auf ca. 2° C unter Schmelzpunkt anheben
4. Primärkreis füllen zum Kristallisieren
5. Kristallisieren (Temperaturprogramm)
6. Nach dem Ende der Kristallisation Restschmelze abpumpen
7. Temperatur anheben zum Aufschmelzen der Kristallschicht
8. Aufgeschmolzenes Kristallinat abpumpen
9. Start einer neuen Stufe

Die Temperaturen, Drücke und Volumenströme sind abhängig von der jeweils zu fahrenden Stufe.

Statische Schichtkristallisation

Die hierfür verwendete Anlage bestand aus einem Rohrkristallisator aus Glas, der einen Innendurchmesser von 80 mm hatte und dessen Länge 1 m betrug. Der Kristallisator wurde über einen Mantel aus Glas temperiert. Das Füllvolumen des Kristallisators betrug 2,0 bis 5,0 l (variabel). Die Temperierung der Anlage erfolgte über einen Thermostaten, wobei die Temperatursteuerung über einen Programmgeber erfolgte. Die Ausfrierrate (nach dem Schwitzen) betrug ca. 50%. Der Programmablauf für eine Stufe war wie folgt:

1. Füllen des Kristallisators
2. Temperieren des Apparats mit Inhalt (auf ca. 1 K über Schmelztemperatur)
3. Kristallisieren (Temperaturprogramm)
4. Nach Ende des Kristallisierens Restschmelze ablassen
5. Schwitzen (Temperaturprogramm)
6. Kristallinat abschmelzen
7. Start einer neuen Stufe.

Die Temperaturen sind abhängig von der jeweils zu fahrenden Stufe.

Die in den Beispielen 1 bis 3 gezeigten Zahlenwerte ergaben sich aus den tatsächlichen Meßergebnissen einer Mehrzahl von Versuchen.

Beispiel 1 (Vergleich)

Das Verfahrenschema dieses Beispiels ist in Fig. 5 gezeigt, wobei die Bezeichnungen denen von Fig. 2 bis 4 entsprechen.

Aus dem Seitenabzug der Destillationskolonne K30 wurden 426 g/h Roh-Acrylsäure in einer Reinheit von 99,7 Gew.-% abgezogen.

Aus der Rohsäureaufarbeitung wurden noch zwei weitere Ströme abgezogen: 109 g/h Sauerwasser mit 3,2 Gew.-% Acrylsäure und 1 g/h Destillationsrückstand mit 2,5 Gew.-% Acrylsäure. Diese beiden Ströme dienen zur Ausschleusung der Nebenkomponten und wurden deshalb verworfen. Da diese beiden Ströme Acrylsäure enthalten, ist die Ausbeute der Rohsäureaufarbeitung nicht 100%, sondern lediglich 99,2%.

Die Roh-Acrylsäure aus der Kolonne K30 wurde anschließend in einer der oben beschriebenen Kristallisationsstufen gereinigt. Dabei wurde eine Rein-Acrylsäure in einer Reinheit von 99,95 Gew.-% erhalten. Der Kristallisationsrückstand dieser Reinigungsstufen wurde in 3 dynamischen und 2 statischen Kristallisationsstufen aufgearbeitet. Der Kristallisationsrückstand wurde in diesen 5 Abtriebsstufen auf 4 g/h eingengt und als sogenannte Mutterlauge mit einem Acrylsäuregehalt von 76,9 Gew.-% aus der Anlage abgezogen und verworfen.

Aufgrund des Acrylsäureverlustes über die verworfene Mutterlauge ist die Ausbeute der Kristallisation nur 99,2%.

Somit beträgt die Gesamtausbeute 98,4%.

Beispiel 2

Dieses Beispiel wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt, ausgenommen daß der Kristallisationsrückstand nur in 3 dynamischen Kristallisationsstufen aufgearbeitet wurde und die Mutterlauge aus der Kristallisation nicht verworfen, sondern in die Kolonne K10 (Absorption) vollständig rezirkuliert wurde. Der Verfahrensablauf ist in Fig. 6 gezeigt, wobei die Bezeichnungen denen von Fig. 2 bis 5 entsprechen.

Aus dem Seitenabzug der Kolonne K30 wurden in diesem Beispiel 579 g/h (nicht 426 g/h) Roh-Acrylsäure in einer Reinheit von 99,7 Gew.-% erhalten.

Aus der Rohsäureaufarbeitung wurden wie in Beispiel 1 109 g/h Sauerwasser mit jedoch 2,9 Gew.-% Acrylsäure und 1 g/h Destillationsrückstand abgezogen. Die Ausbeute der Rohsäureaufarbeitung betrug 99,3%.

Die Roh-Acrylsäure aus der Kolonne K30 wurde wie in Beispiel 1 gereinigt. Dabei wurde eine Rein-Acrylsäure mit 99,90 Gew.-% Acrylsäure erhalten. Der Kristallisationsrückstand dieser Reinigungsstufe wurde in den 3 dynamischen Abtriebsstufen auf 156 g/h eingengt. Diese Mutterlauge mit einem Acrylsäuregehalt von 98,9 Gew.-% wurde vollständig in die Kolonne K10 rezirkuliert.

Aufgrund der Rezirkulation der Mutterlauge entsteht in der Kristallisation kein Verlust. Die Gesamtausbeute beträgt somit 99,5%.

Beispiel 3

Beispiel 3 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt, ausgenommen daß 50% der Mutterlauge aus der Kristallisation in die Kolonne K10 rezirkuliert wurden.

Aus dem Seitenabzug der Destillationskolonne K30 wurden statt 426 g/h jedoch 428 g/h Roh-Acrylsäure in einer Reinheit von 99,7 Gew.-% erhalten.

Aus der Rohsäureaufarbeitung wurden 109 g/h Sauerwasser mit 2,9 Gew.-% Acrylsäure und 1 g/h Destillationsrückstand mit 2,8 Gew.-% Acrylsäure abgezogen. Die Ausbeute der Rohsäureaufarbeitung betrug somit 99,3%.

Die Roh-Acrylsäure aus der Destillationskolonne K30 hatte nach Reinigung (wie in Beispiel 1) eine Reinheit von 99,95 Gew.-%. Der Kristallisationsrückstand wurde in den drei dynamischen und zwei statischen Abtriebsstufen auf 4 g/h Mutterlauge mit einem Acrylsäuregehalt von 76,1 Gew.-% eingengt. Hiervon wurde die Hälfte in die Kolonne K10 rezirkuliert und die andere Hälfte wurde verworfen.

Die Gesamtausbeute betrug somit 90,0%.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 3 sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. In allen Beispielen lag der Gehalt an Propionsäure und Essigsäure in der Reinacrylsäure unter 500 ppm.

Tabelle

Beispiel 1 (Vergleich):

ohne Rückführung der
Mutterlauge

	Mengenstrom	Acrylsäure	
Rohsäureaufarbeitung			10
Roh-Acrylsäure	426 g/h	99,7 Gew.-%	
Verlust Sauerwasser	109 g/h	3,2 Gew.-%	
Verlust Destillationsrückstand	1 g/h	2,5 Gew.-%	15
Ausbeute Rohsäureaufarbeitung		99,2 %	
Kristallisation			20
Rein-Acrylsäure	422 g/h	99,95 Gew.-%	
Verlust Mutterlauge	4 g/h	76,9 Gew.-%	
Ausbeute Kristallisation		99,2 %	25
Gesamtausbeute		98,4 %	

Beispiel 2:

vollständige Rückführung der Mutter-
lauge

	Mengenstrom	Acrylsäure	
Rohsäureaufarbeitung			40
Roh-Acrylsäure	579 g/h	99,7 Gew.-%	
Verlust Sauerwasser	109 g/h	2,9 Gew.-%	
Verlust Destillationsrückstand	1 g/h	2,8 Gew.-%	45
Ausbeute Rohsäureaufarbeitung		99,3 %	
Kristallisation			50
Rein-Acrylsäure	425 g/h	99,90 Gew.-%	
rezirkulierte Mutterlauge	156 g/h	98,9 Gew.-%	
Ausbeute Kristallisation		73,5 %	55
Gesamtausbeute		99,5 %	

Beispiel 3: teilweise Rückführung der Mutterlauge

	Mengenstrom	Acrylsäure
Rohsäureaufarbeitung		
Roh-Acrylsäure	428 g/h	99,7 Gew.-%
Verlust Sauerwasser	109 g/h	2,9 Gew.-%
Verlust Destillationsrückstand	1 g/h	2,8 Gew.-%
Ausbeute Rohsäureaufarbeitung		99,3 %
Kristallisation		
Rein-Acrylsäure	423 g/h	99,95 Gew.-%
Mutterlauge aus statischer Krist.	4 g/h	76,1 Gew.-%
rezirkulierte Mutterlauge	2 g/h	76,1 Gew.-%
Ausbeute Kristallisation		99,2 %
Gesamtausbeute		99,0 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Trennverfahren, bei denen sich Phasen ausbilden, dadurch gekennzeichnet, daß

(a) ein die Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltendes Gemisch einem scharfen Trennverfahren im wesentlichen in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels unterworfen wird, wobei die Phase, in der sich die Acrylsäure oder Methacrylsäure anreichert, in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen konstant bleibt, wenn sich die Zusammensetzung der restlichen am Stoffaustausch beteiligten Phasen ändert, diese Phase abgezogen wird, und

(b) die verbleibende Phase von Stufe (a) wenigstens teilweise einem unscharfen Trennverfahren unterworfen wird, und

(c) eine der sich in Stufe (b) bildenden Phasen dem scharfen Trennverfahren in Stufe (a) zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (c) die an Acrylsäure oder Methacrylsäure angereicherte Phase aus Stufe (b) dem scharfen Trennverfahren zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (b) 1—100 Gew.-% der verbleibenden Phase von Stufe (a) dem unscharfen Trennverfahren unterworfen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (b) die verbleibende Phase von Stufe (a) vollständig dem unscharfen Trennverfahren zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (a) in das scharfe Trennverfahren ein zu reinigendes Ausgangsmaterial als das Gemisch zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (b) in das unscharfe Trennverfahren ein zu reinigendes Ausgangsmaterial zugeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das scharfe Trennverfahren eine Kristallisation, ein Ausfrieren oder eine Sublimation ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das unscharfe Trennverfahren eine Destillation, Rektifikation, Absorption oder Extraktion ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch Acrylsäure und als Verunreinigungen im wesentlichen zumindest eine der Verbindungen ausgewählt aus Aldehyden, Propionsäure und Essigsäure enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als scharfes Trennverfahren eine dynamische und/oder statische Kristallisation durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als scharfes Trennverfahren eine kombinierte dynamische und statische Kristallisation durchgeführt wird, wobei der Rückstand der dynamischen Kristallisation der statischen Kristallisation zugeführt wird und das Kristallinat der statischen Kristallisation der dynamischen Kristallisation zugeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die dynamische Kristallisation mittels eines voll durchströmten Apparats oder eines Fallfilmkristallisators durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die dynamische und/oder statische Kristallisation als Gegenstromkristallisation durchgeführt wird.

14. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, wobei das Verfahren folgende Stufen umfaßt:

- (I) katalytische Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure unter Erhalt eines gasförmigen, die Säure enthaltenden Reaktionsprodukts,
 (II) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem hochsiedenden Lösungsmittel,
 (III) Trennung des beladenen Lösungsmittels aus Stufe (II) in das Lösungsmittel und eine Roh-Säure 5
 durch Destillation,
 (IV) Reinigung der Acrylsäure oder Methacrylsäure aus der Roh-Säure aus Stufe (III) nach einem der in den Ansprüchen 1 bis 13 definierten Verfahren, wobei das unscharfe Trennverfahren die Absorption gemäß Stufe (II) und/oder die Destillation gemäß Stufe (III) ist und das scharfe Trennverfahren eine 10
 Kristallisation ist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (II) als hochsiedendes Lösungsmittel ein Gemisch aus Diphenylether und Biphenyl verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (III) Roh-Säure durch 15
 Seitenabzug aus der zur Destillation verwendeten Kolonne entnommen wird.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

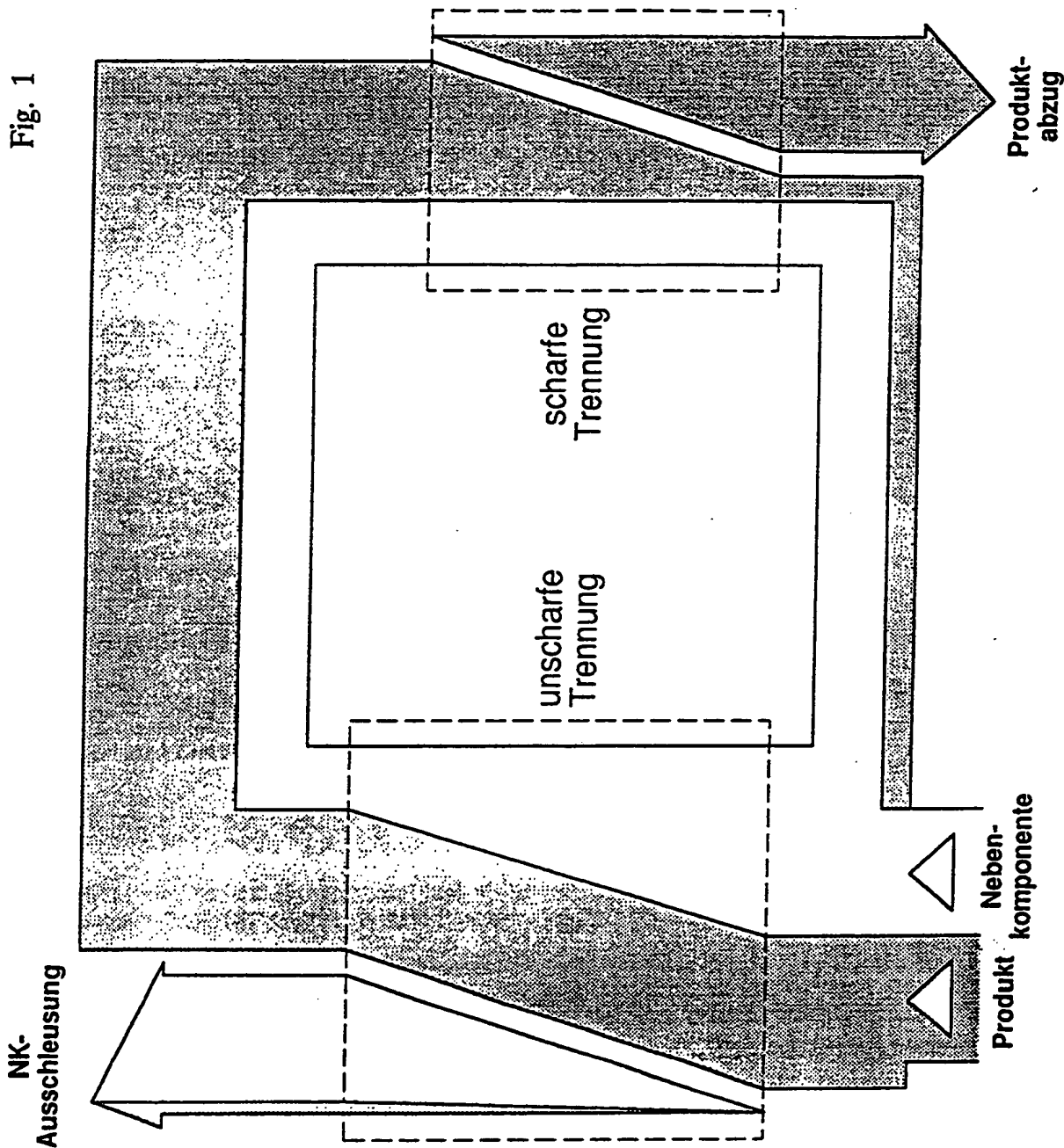


Fig. 2

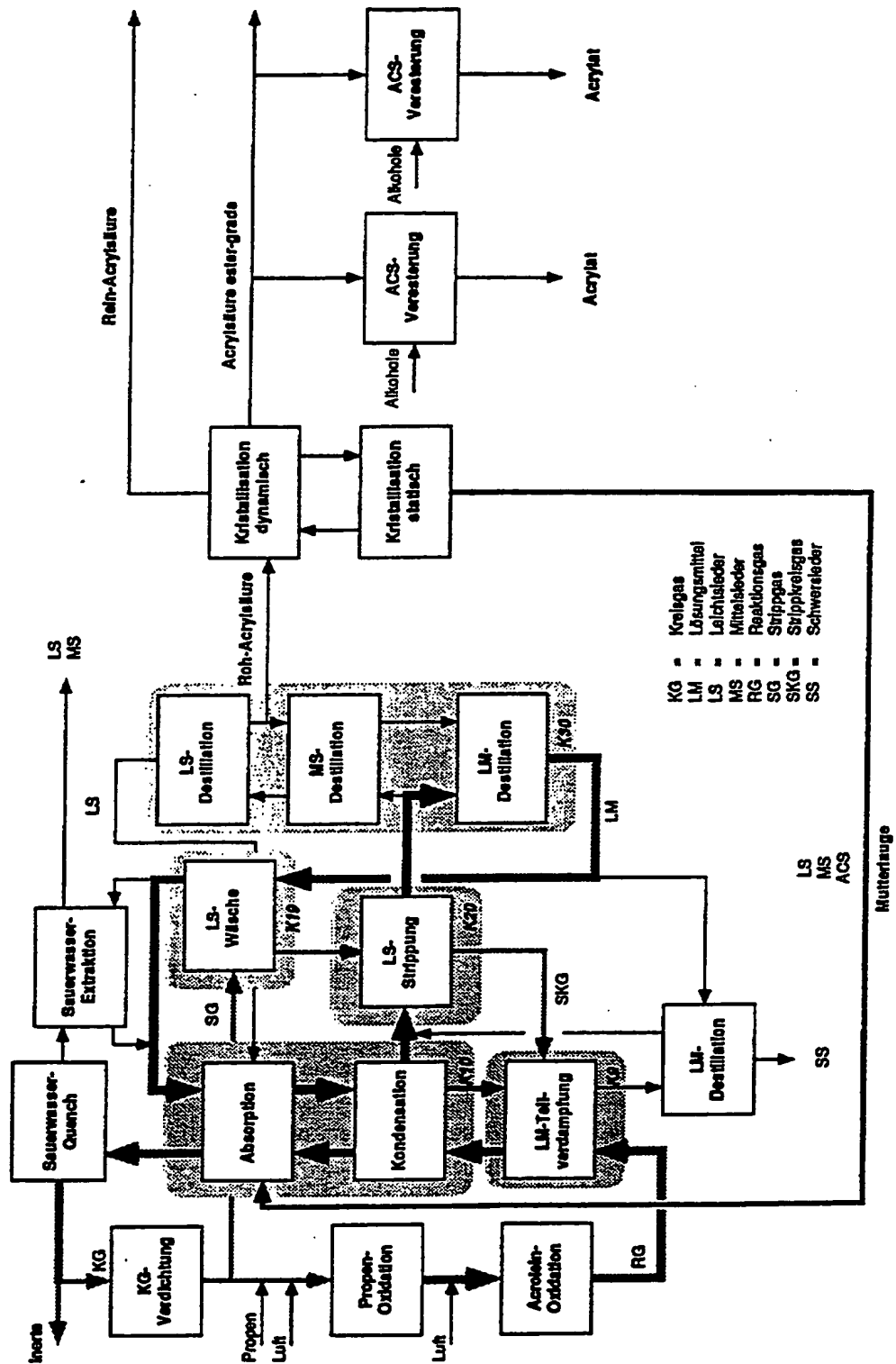


Fig. 3

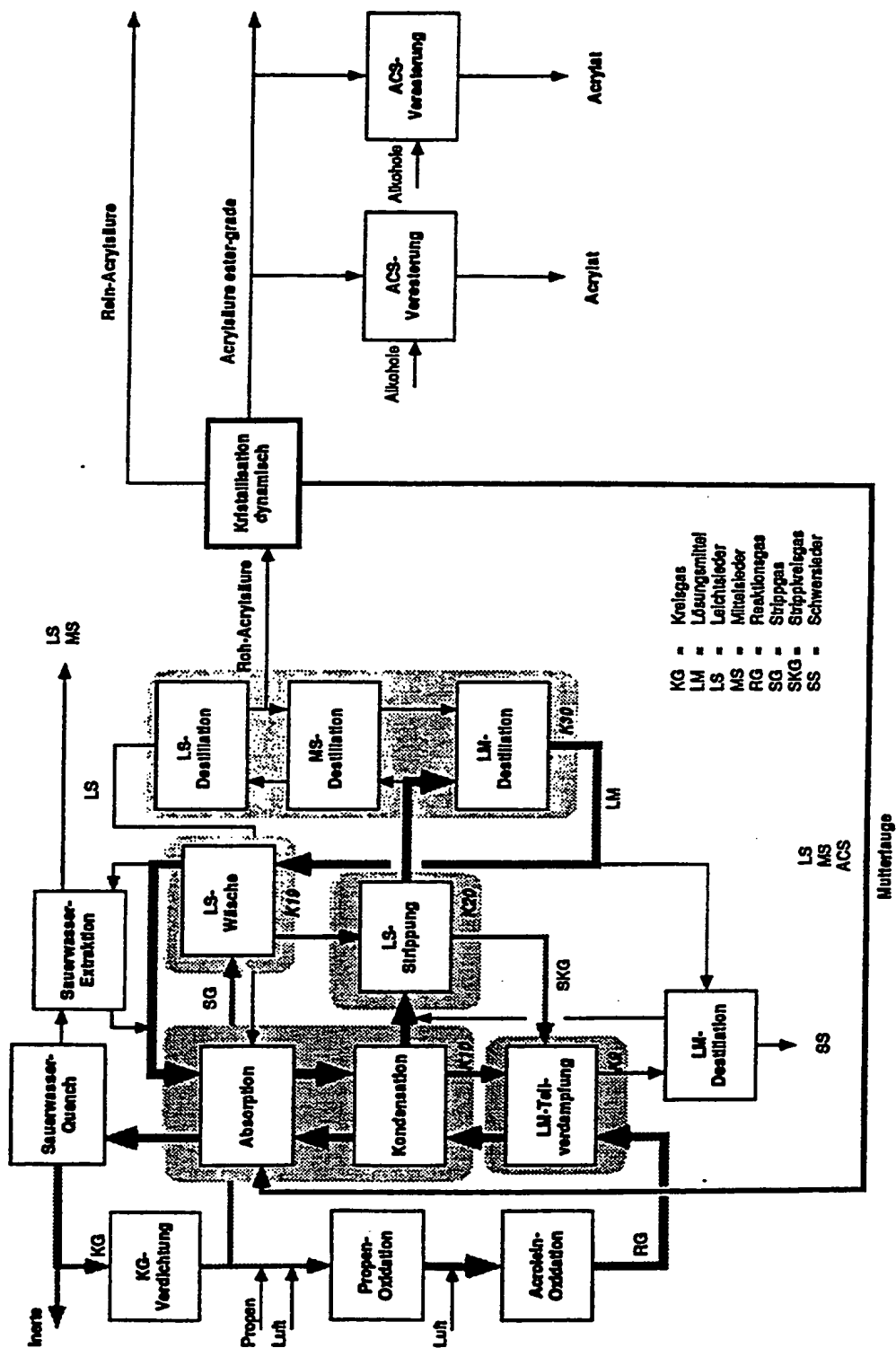


Fig. 4

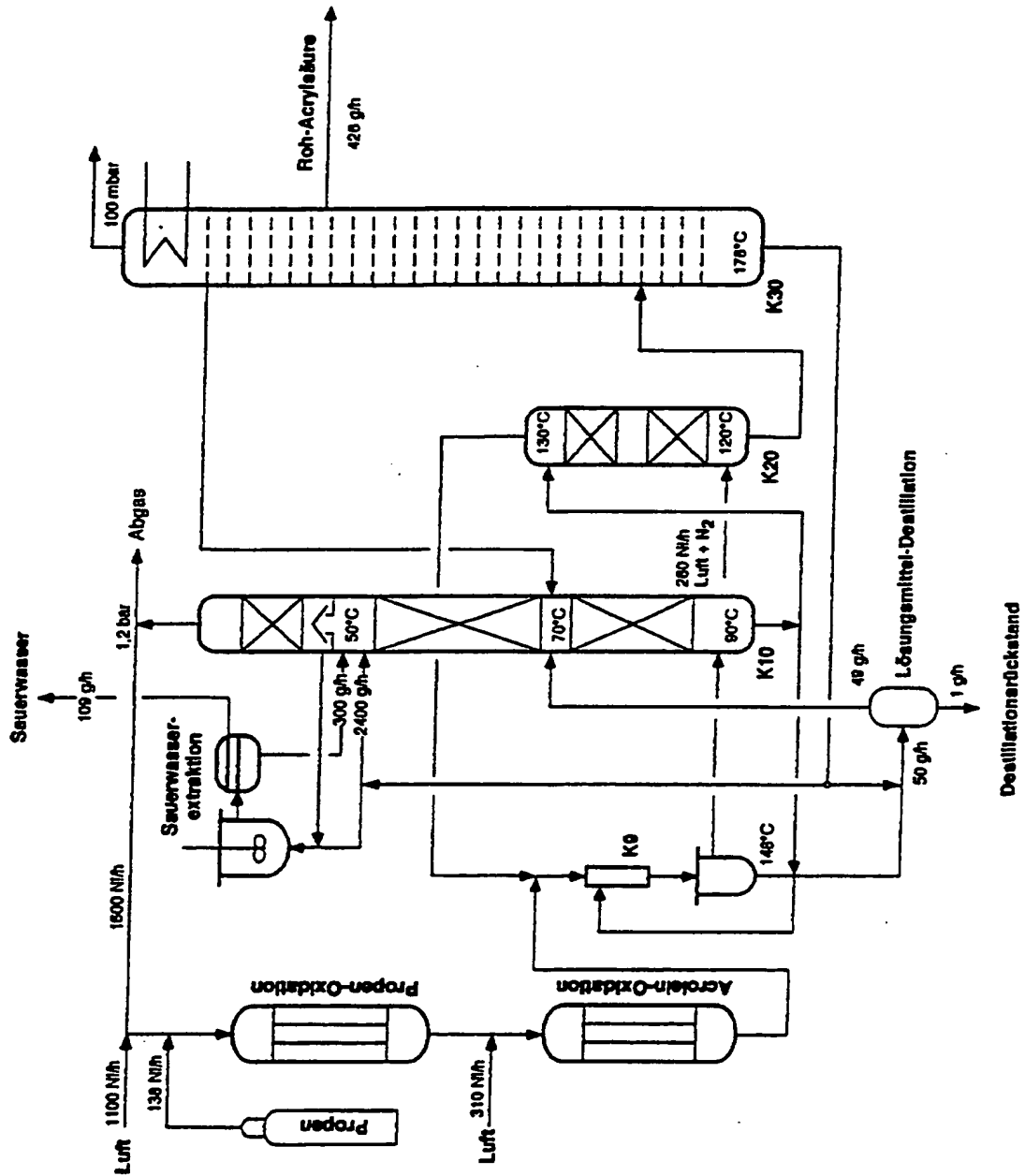


Fig. 5

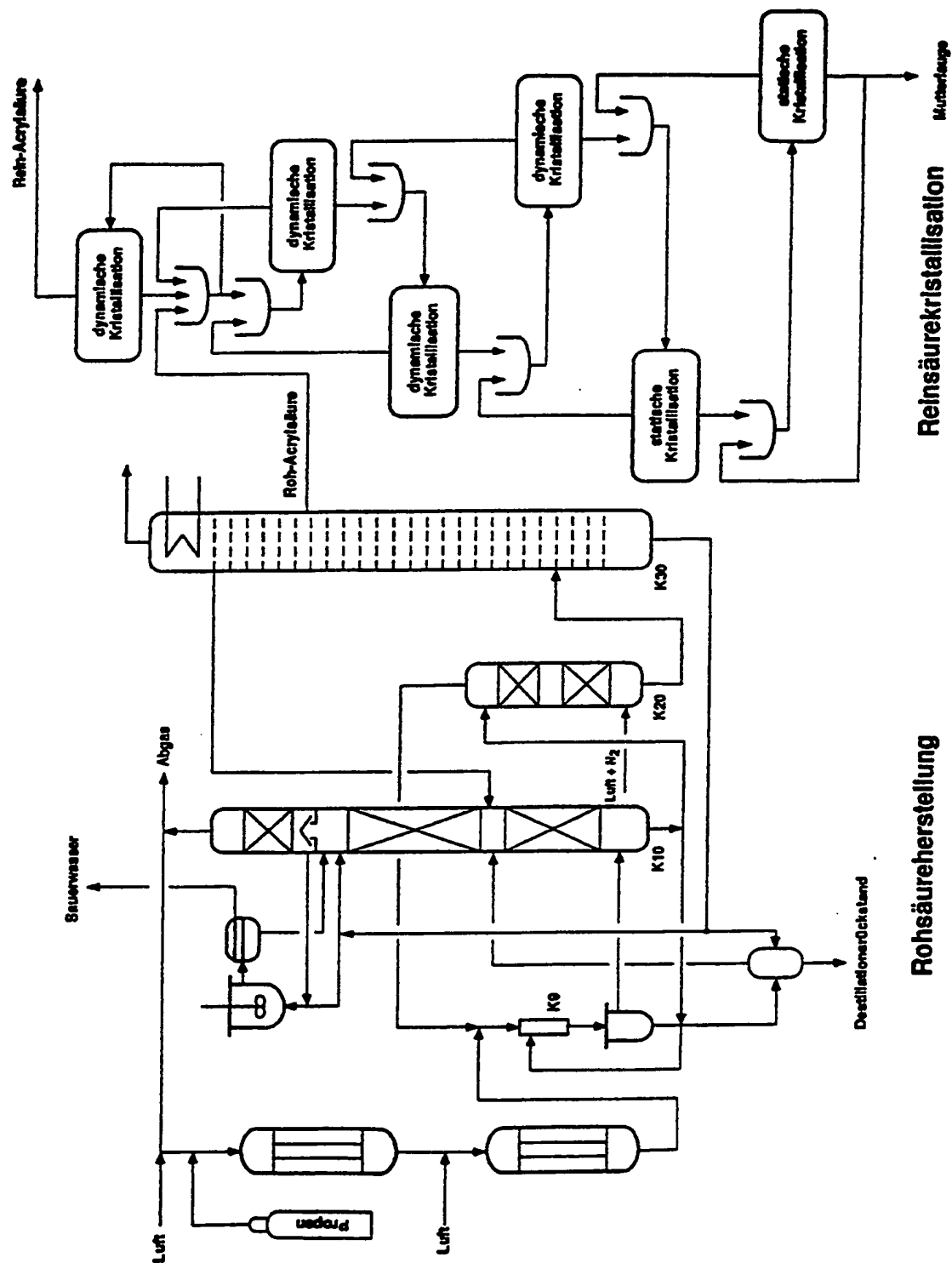
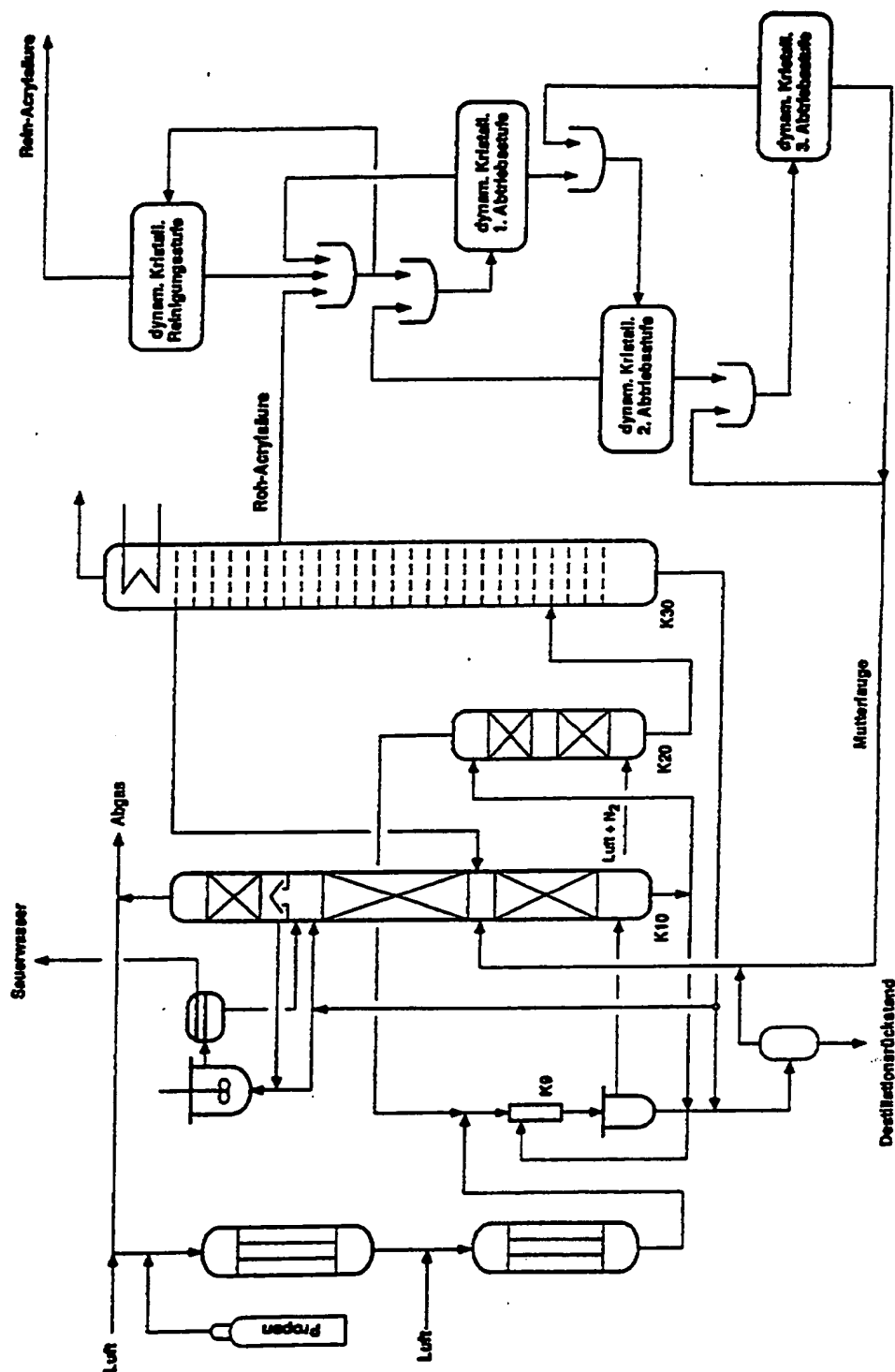


Fig. 6



Reinsäurekristallisation

Rohsäureherstellung